

ORSAY

Série A

N° d'ordre

842

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le n° A.O. 5871

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Slaven BARIŠIĆ

Thèse : Electrons et phonons dans l'approximation des liaisons fortes.

Soutenue le 27 Septembre 1971 devant la Commission d'Examen.

MM. J. FRIEDEL

Président

P.G. de GENNES

Examineurs

J. LABBE

M. WEGER

Invité

ORSAY

Série A

N° d'ordre

842

Inscrit aux archives
originales du Centre
de Documentation CNRS
sous le n° A.O. 5871

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

Centre d'Orsay

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Slaven BARIŠIĆ

Thèse : Electrons et phonons dans l'approximation des liaisons fortes.

Soutenue le 27 Septembre 1971 devant la Commission d'Examen.

MM. J. FRIEDEL

Président

P.G. de GENNES

Examineurs

J. LABBE

M. WEGER

Invité



Mojim roditeljima

Les années de travail sous la direction du Professeur J. FRIEDEL ont été, à différents égards, riches d'enseignements pour moi. Je lui en suis très reconnaissant.

Le Dr. J. LABBE m'a initié à la recherche; bien des développements présentés ici partent de ses travaux ou d'idées et discussions que nous avons eues ensemble.

Les idées élégantes et l'attitude critique du Professeur P.G. de GENNES ont contribué favorablement à mon travail.

J'ai également bénéficié des discussions avec les Professeurs M. WEGER et R. FERRELL; et avec mes camarades M. NATTA, F. DUCASTELLE, C. TRIC et Lj.DOBROSAVLJEVIĆ.

Les Professeurs M. PAIĆ et G. ALAGA de l'Université croate de Zagreb, m'ont permis de connaître cette atmosphère enrichissante qui est celle du laboratoire d'Orsay. Je les remercie, ainsi que le Professeur LEONTIĆ, pour leur confiance pendant mon long séjour à Orsay.

L'aide de ma femme dans la rédaction du texte en français m'a été précieuse.

Je tiens enfin à exprimer ma gratitude à Mesdames LANOUZIERE, TOUCHANT et THAISSEN pour la réalisation matérielle de cette thèse.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>CHAPITRE I - HAMILTONIEN ELECTRON-PHONON DANS L'APPROXIMATION</u>	
<u>DES LIAISONS FORTES</u>	4
I.1 - Introduction	4
I.2 - Equations LCAO selfconsistantes pour un réseau déformé	6
I.3 - Hamiltonien effectif	10
I.4 - Couplage électron-phonon selfconsistant	16
 <u>CHAPITRE II - FREQUENCES DES PHONONS</u>	 23
II.1 - Introduction	23
II.2 - Chaîne linéaire à 0°K	25
II.3 - Chaîne linéaire à la température finie	31
II.4 - Transition martensitique et anomalie de Kohn dans le modèle Labbé-Friedel des composés A_3B	35
 <u>CHAPITRE III - SUPRACONDUCTIVITE DE LA BANDE ETROITE</u>	 42
III.1 - Introduction	42
III.2 - Metaux de transition	44
III.3 - Température critique BCS de supraconductivité dans les composés A_3B	47
III.4 - Ecart à la loi des états correspondants dans les composés A_3B	50
III.5 - Couplage supraconducteur au voisinage de singularités de Van Hove	53
 <u>CONCLUSION</u>	 56
<u>APPENDICE</u>	58
<u>REFERENCES</u>	62

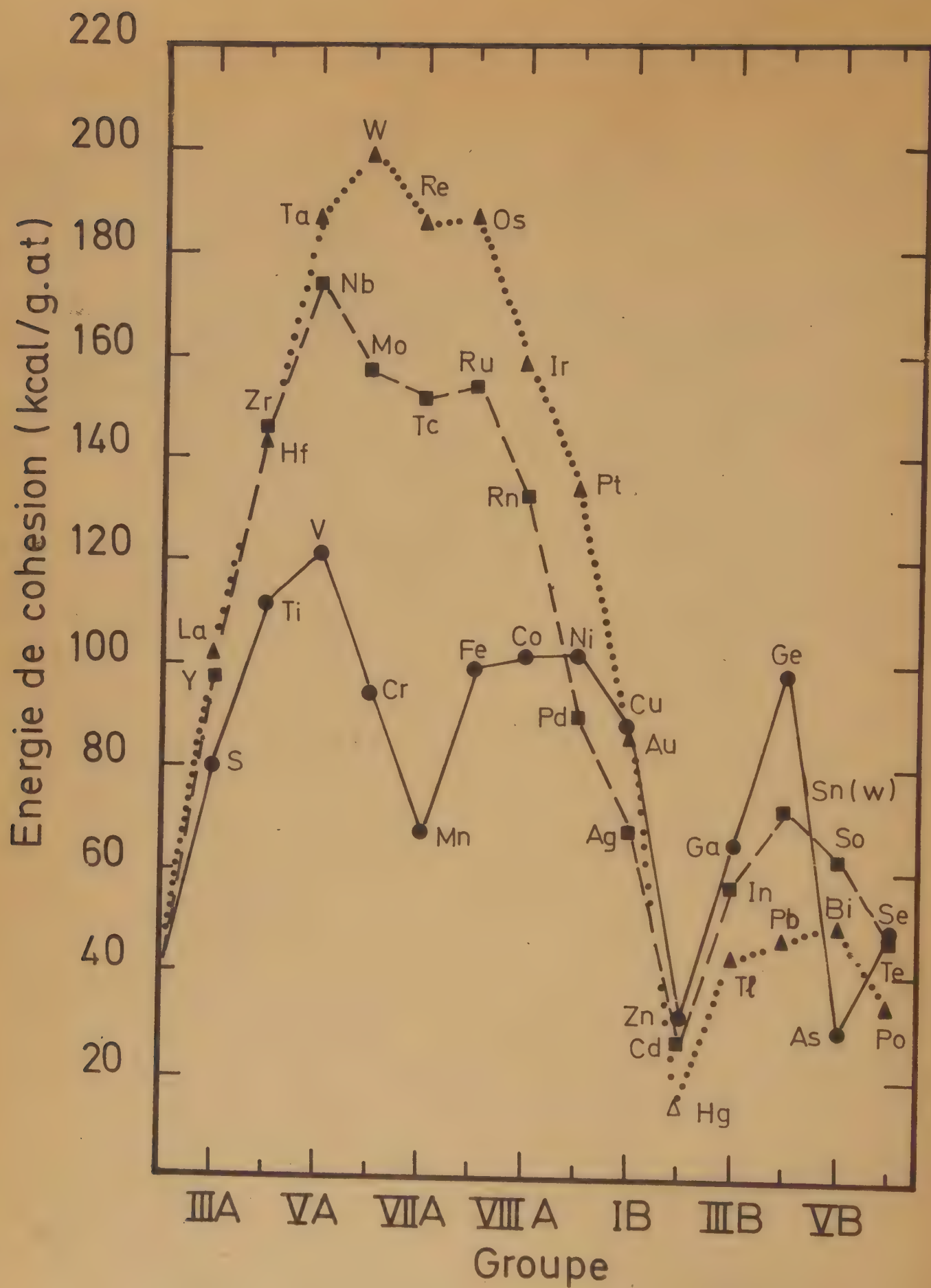
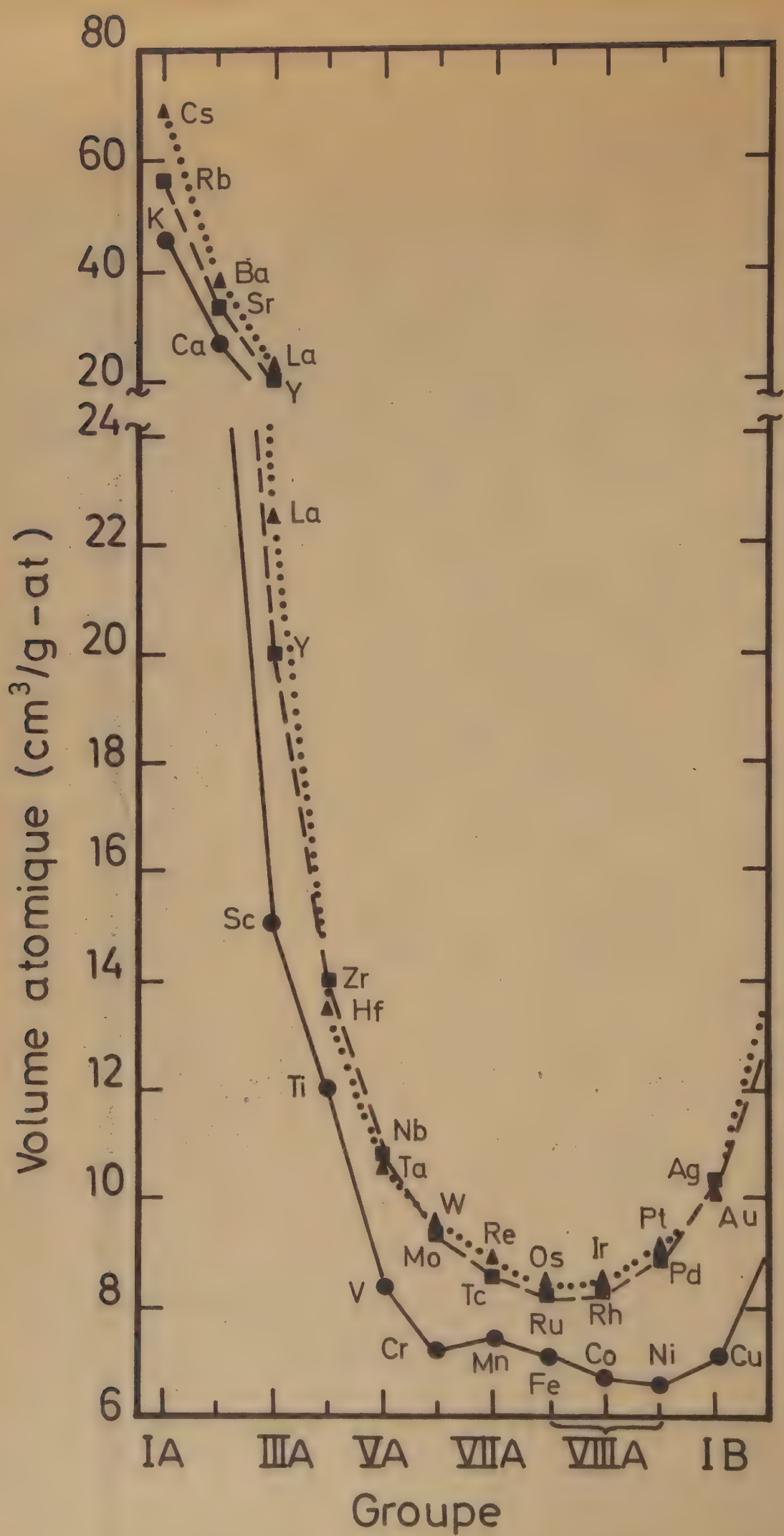


FIG: 1



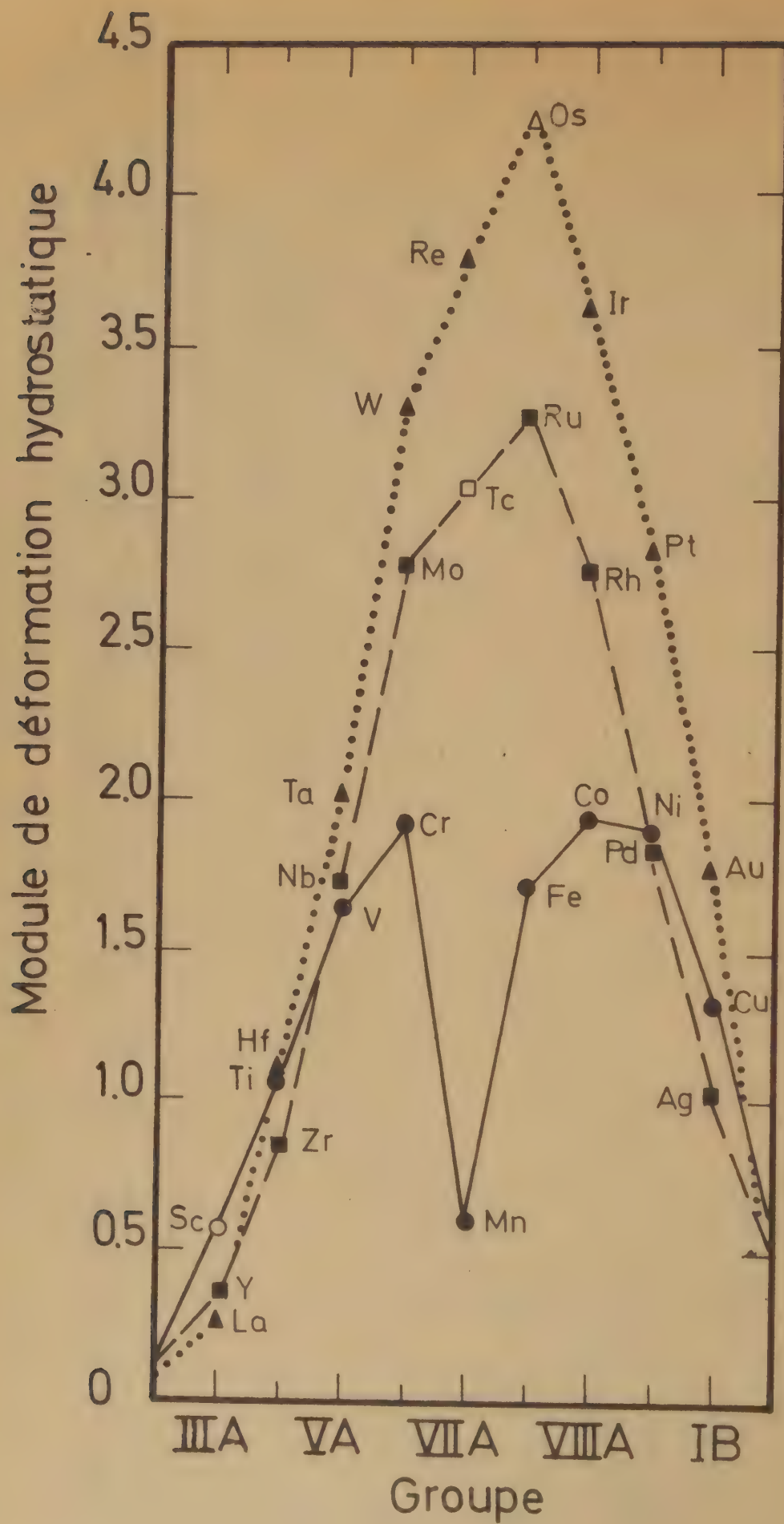


FIG: 3

$T_c(^{\circ}K)$

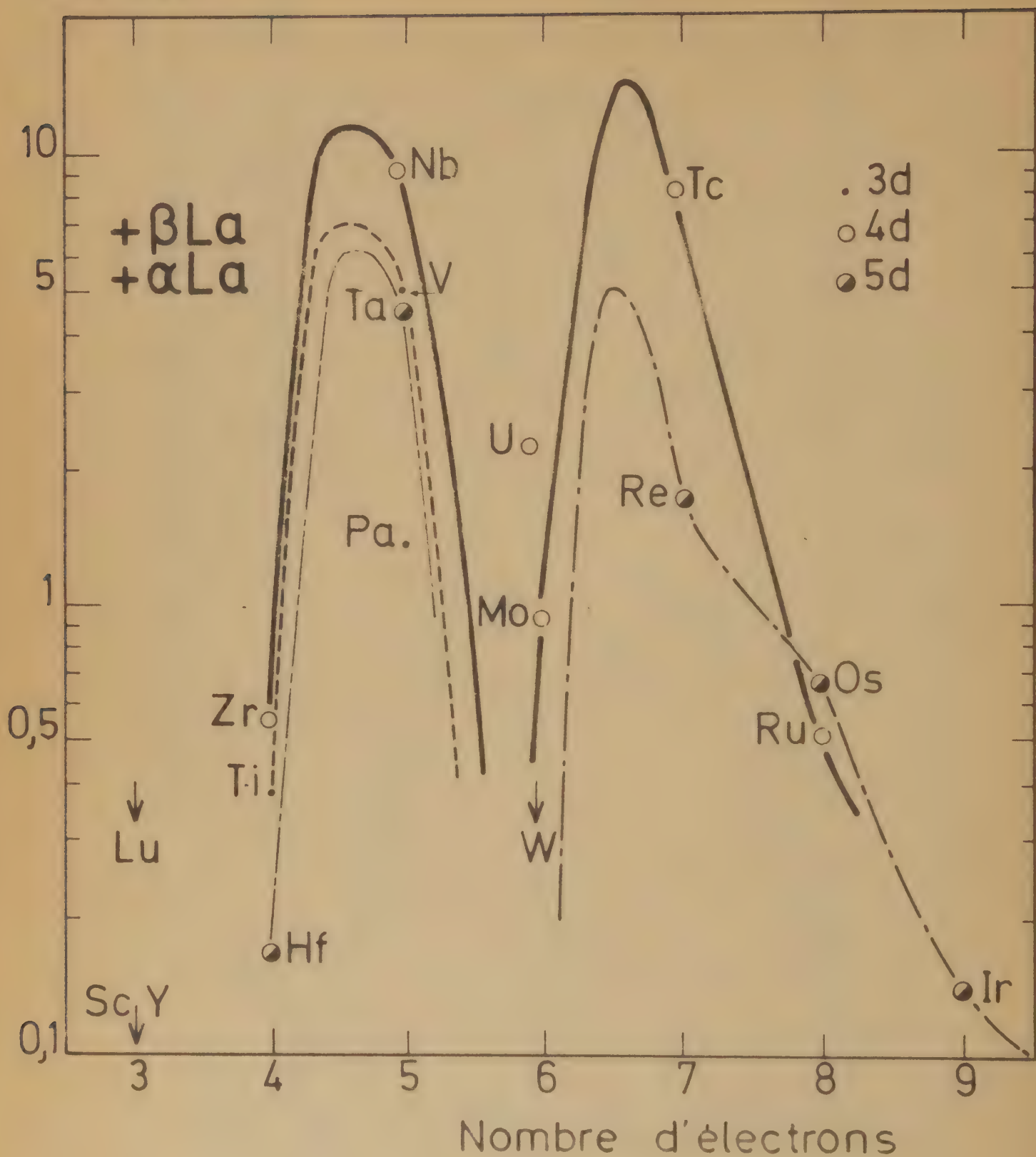


FIG : 4

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux de transition, ainsi que leurs alliages et composés, se distinguent des métaux normaux par de nombreuses propriétés qui résultent ⁽¹⁾ de l'existence d'électrons d dont la densité de charge est relativement bien localisée autour des sites. Cette bonne localisation rend les bandes d assez étroites, (de l'ordre de 5 à 10 e.v.,) et irrégulières dans leur structure de densité d'états.

Certaines de ces propriétés, sans rapport direct avec la densité d'états au niveau de Fermi, varient régulièrement dans les séries de transition. Il en est ainsi ⁽²⁾ de l'énergie de cohésion (cf. figure (1)), du volume atomique (cf. fig. (2)), et des constantes élastiques (cf. figure (3)).

Le nombre d'électrons d par atome apparaît être, sur toutes les figures, le paramètre empirique essentiel à régir ces quantités, bien qu'elles concernent tout le cristal.

Quelques métaux de transition sont supraconducteurs à des températures de transition assez élevées. La variation de T_c , température de transition supraconductrice dans les séries de transition ⁽³⁾, est montrée par la figure (4). La courbe de T_c présente aussi une dépendance assez régulière avec le nombre d'électrons d par atome, exception faite du minimum (très prononcé) au milieu des séries.

L'analyse des propriétés de cohésion et notamment des constantes élastiques, ainsi que l'étude des propriétés supraconductrices au voisinage surtout de la température de transition, conduisent à se poser le problème du couplage électron d-phonon dans les structures à électrons fortement liés aux atomes. Du fait de ce couplage les fréquences de phonons contiennent une renormalisation. Les électrons sont d'autre part corrélés par les phonons et forment des paires de Cooper dans les métaux supraconducteurs. L'effet isotopique est faible dans les métaux de transition. Une explication ^(4, 5) généralement admise suppose l'existence d'une forte dépendance du pseudo-potentiel coulombien avec la fréquence de phonons. Mais la possibilité d'un couplage supraconducteur par des excitations élémentaires autres que phonons n'a pu être écartée que récemment par des expériences ⁽⁶⁾. Ainsi une étude théorique de l'ordre de grandeur du couplage électron d-phonon s'avère nécessaire.

En comparant la figure (4) à la figure (5) qui donne ⁽²⁾ le coefficient γ de la chaleur spécifique électronique à basse température, on peut se demander ⁽³⁾ si T_c dépend effectivement de la densité d'états des électrons d au niveau de Fermi.

Le problème est d'autant plus intéressant que certains composés A_3B (cf. figure (6)) ont une température critique supraconductrice très élevée ⁽⁷⁾. C'est parmi eux ($Nb_3Al_{0.2}Ge_{0.8}$) que la température de transition la plus élevée a été observée ⁽⁸⁾. Les composés à haute température critique supraconductrice ont également une forte renormalisation des constantes élastiques ⁽⁹⁾ (cf. figure (7)) que Labbé et Friedel attribuent ⁽¹⁰⁾ aux électrons d . On comprend l'intérêt pratique de savoir si les températures critiques de supraconductivité qui sont élevées résultent d'une forte densité d'états au niveau de Fermi, ou d'un couplage électron-phonon anormalement fort, ou encore des très basses fréquences de phonons renormalisés ⁽¹¹⁾.

Il faut donc étudier le couplage électron-phonon dans les métaux et composés de transition, et examiner ses conséquences sur les comportements élastiques et supraconducteurs ⁽¹²⁻²⁴⁾.

L'approximation de base appliquée aux électrons d est celle des liaisons fortes. Cette méthode a été utilisée par Friedel ⁽²⁵⁾ en 1964 pour expliquer la variation de l'énergie de cohésion dans les séries de transition. Labbé et Friedel l'ont ensuite appliquée ⁽¹⁰⁾ à la discussion de la stabilité relative des phases cubique et tétragonale des composés A_3B .

L'approximation des liaisons fortes permet d'incorporer à l'énergie des phonons la majeure partie de la forte interaction électron-ion. L'interaction résiduelle entre les phonons et les électrons est relativement faible. Les électrons et les phonons sont déjà fortement renormalisés au départ. On montre cependant que leur caractère, respectivement fermion ou boson, est bien défini.

La contribution des électrons d à la constante élastique qui correspond au couplage électron-phonon résiduel a été considérée par Ovchinnikov ⁽²⁶⁾ et par Labbé ⁽²⁷⁾, dans l'approximation du potentiel de l'atome rigide. Le couplage électron-phonon correspondant a été obtenu ⁽²⁸⁾ par Mitra.

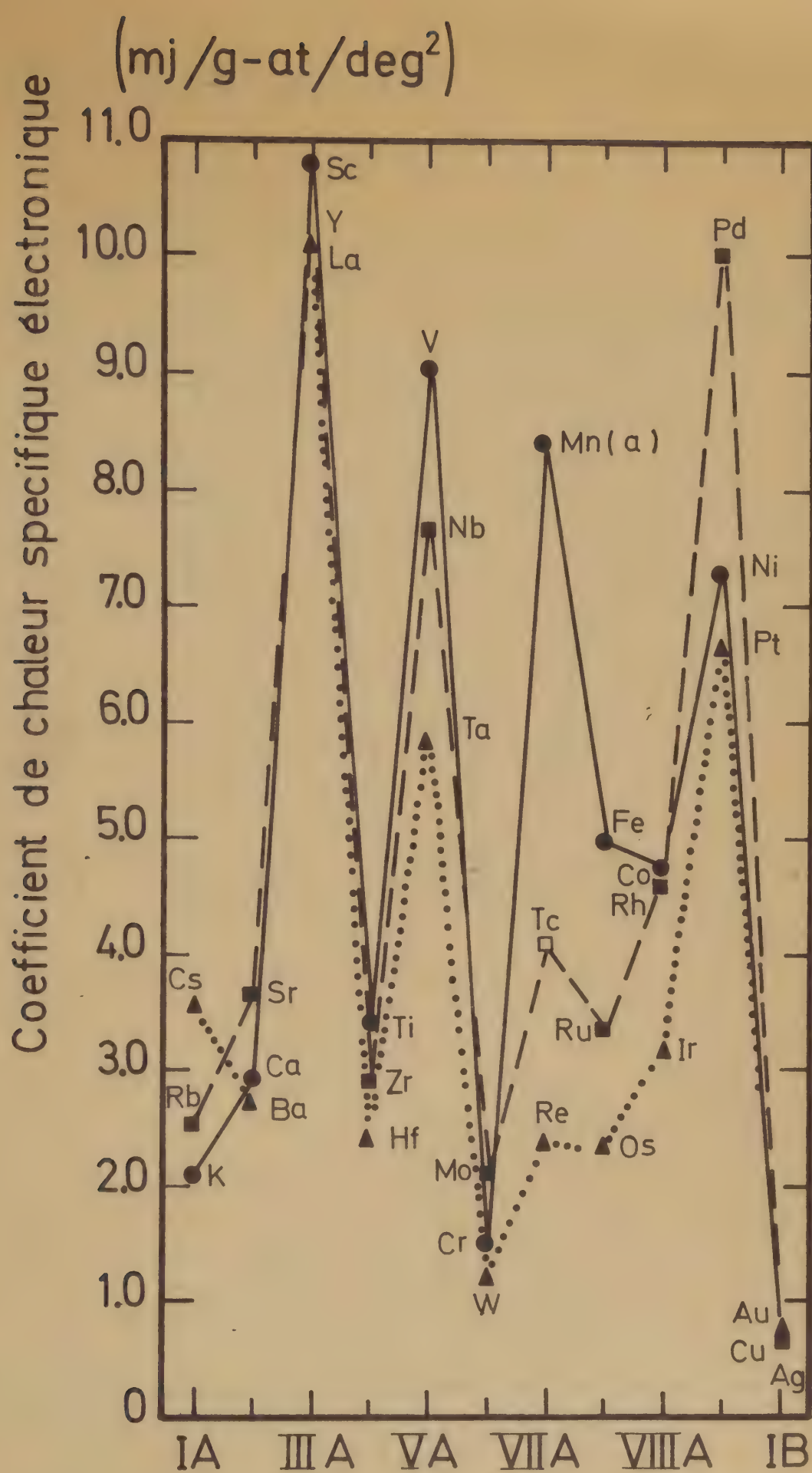
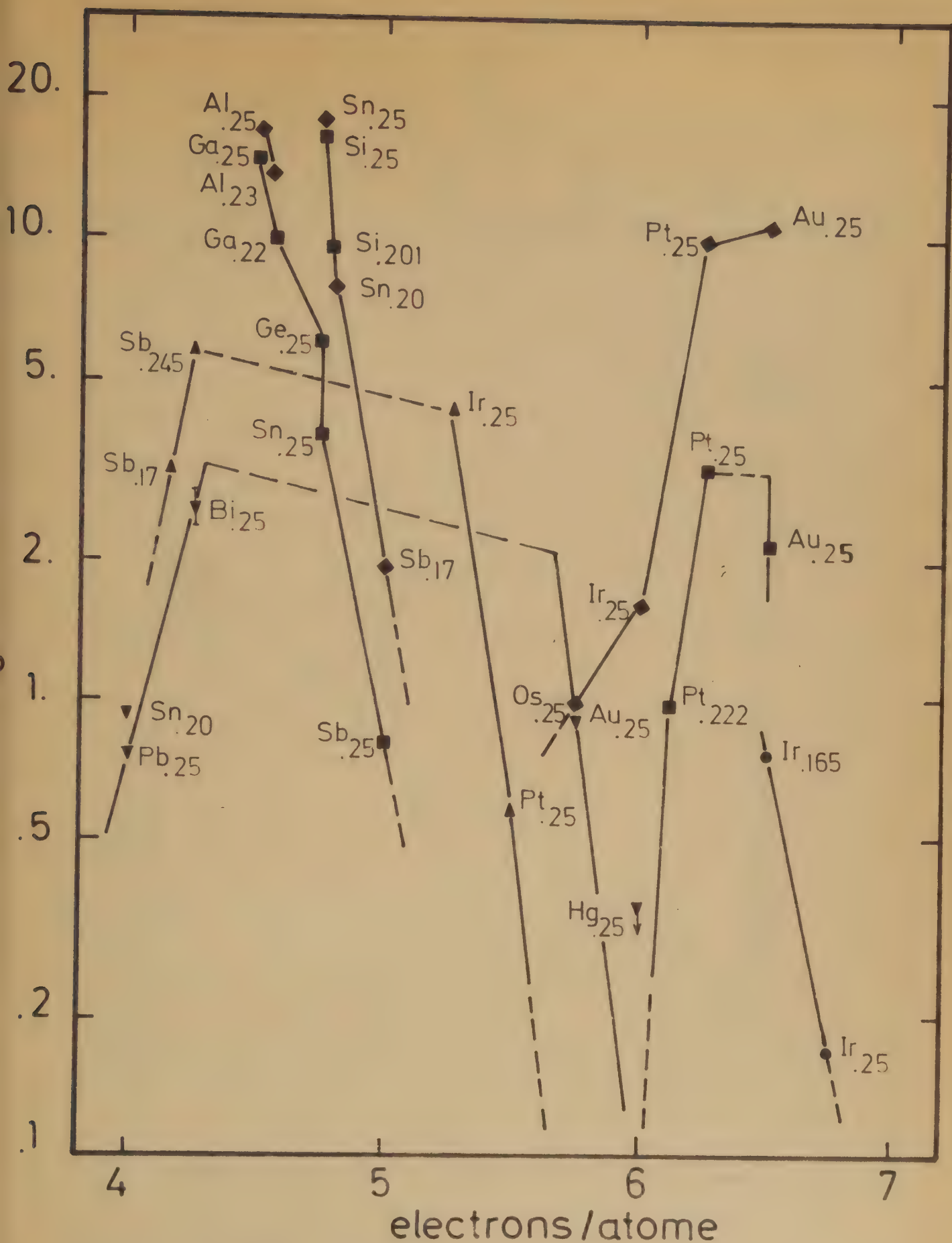


FIG : 5



Supraconductivité d'alliages A₁₅ à base de

▲ Ti, ■ V, ○ Cr, ▼ Zr, ◆ Nb
de formule A_{1-β} B_β avec β ≲ 0.25

(d'après Spitzli)

FIG. 6

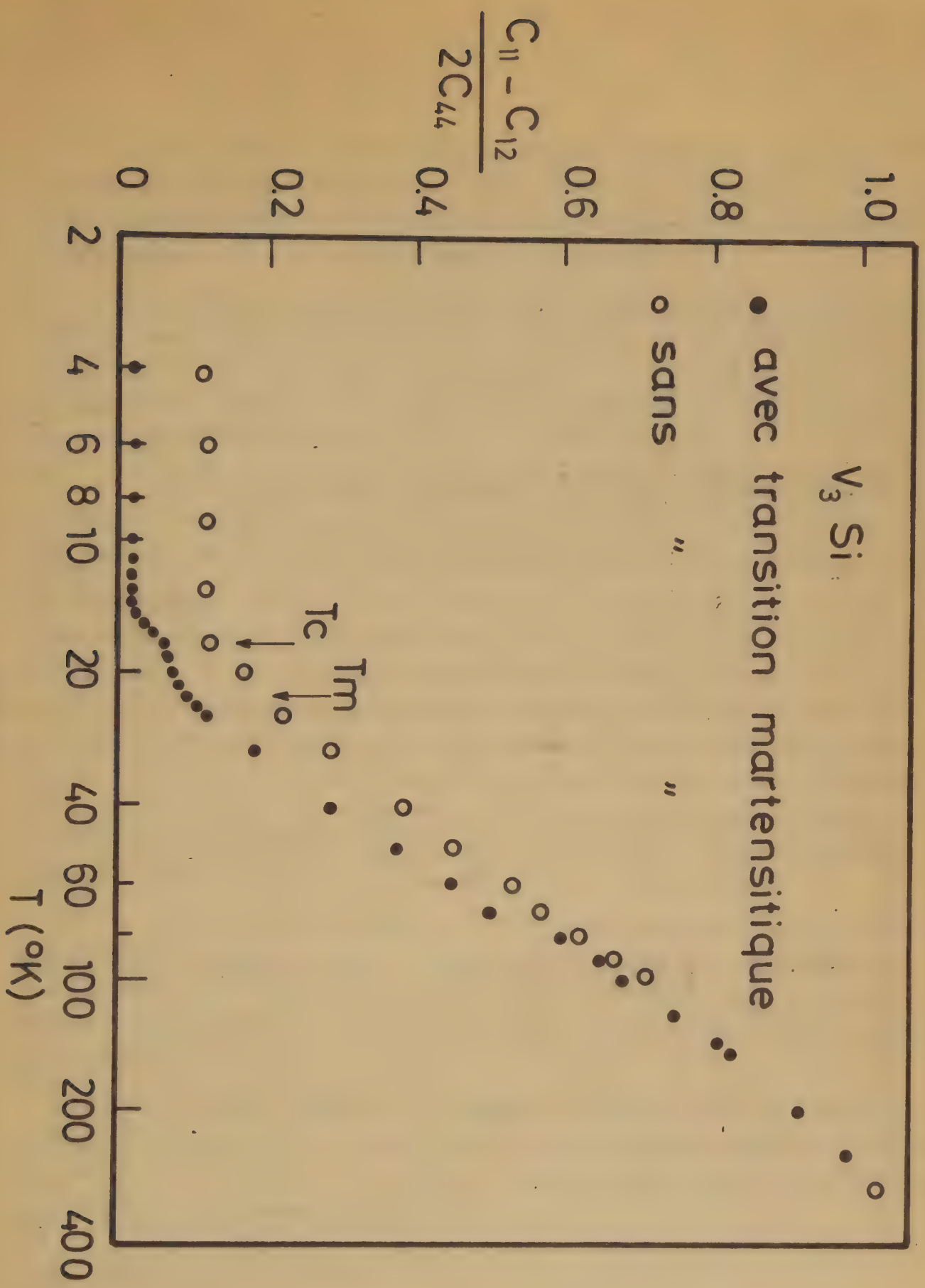


FIG. 7

A la suite de Labbé et Mitra on simplifie le problème géométrique^(27,28) en remplaçant l'ensemble des bandes d par une bande non dégénérée. Le réseau que nous considérons est à un atome par maille avec six, quatre, ou deux premiers voisins suivant qu'il est à trois, deux, ou une dimension.

La bande d est supposée complètement indépendante de la bande large (s-p). C'est la contribution de la bande d à la variation de l'énergie de cohésion entre des configurations différentes qui est déterminante⁽²⁹⁾ dans les métaux de transition. Il semble donc raisonnable de commencer par se limiter à une discussion du couplage électron-phonon d intrabande.

Labbé et Mitra avaient considéré des potentiels atomiques rigides, indépendants des déplacements atomiques. Nous étudierons les corrections à apporter dans un modèle self-consistant. Il faudra alors tenir compte du potentiel de longue portée, créé par l'onde de charge qui est induite dans la bande d par la déformation périodique quasi-statique. La bande d contribue probablement de façon prépondérante⁽³⁰⁾ à l'écrantage quasi-adiabatique de ces forces, du fait de la forte densité d'états au niveau de Fermi. L'écrantage des électrons de la bande (s-p) est négligé dans notre modèle. Cette approximation semble la plus satisfaisante lorsque les forces en question n'apparaissent pas. Il existe en effet des modes de grande longueur d'onde qui n'induisent pas de forces à longue portée. Seuls ces modes peuvent être fortement couplés aux électrons d, dans la limite de grande longueur d'onde. Ce sont eux qui nous intéresseront particulièrement.

Les expressions générales^(22, 23) n'incluent que les effets dissipatifs qui résultent du couplage linéaire électron-phonon. Elles sont valables jusqu'à des fréquences très élevées. La limite supérieure en fréquence est donnée par la fréquence de circulation d'un électron d autour de l'ion. Seule la limite adiabatique sera présentée ici.

Le premier chapitre est consacré à la construction et discussion d'un couplage électron-phonon self-consistant. Le second chapitre examine les conséquences élastiques de ce couplage. Le troisième et dernier aborde la supraconductivité des composés A_3B et des métaux de transition.

C H A P I T R E I

HAMILTONIEN ELECTRON-PHONON DANS L'APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES

I - 1. INTRODUCTION

On se propose de construire un hamiltonien électron-phonon, en faisant intervenir, dès le début, le nombre d'excitations élémentaires qui serait théoriquement observé dans le cristal réel correspondant. Le problème d'un choix correct d'hamiltonien électron-phonon est intimement lié au calcul des fréquences de phonons renormalisées. L'obtention de ces fréquences nécessite, comme l'ont montré Born et Oppenheimer, le calcul de l'énergie de cohésion des électrons dans chaque configuration du réseau faiblement déformé. Ceci revient à déterminer, dans un calcul self-consistant, la distribution électronique ⁽³¹⁾ $\rho(r)$ et le potentiel du réseau self-consistant en présence d'une petite déformation. Le couplage électron-phonon doit être choisi de façon à donner, dans la limite adiabatique, les mêmes fréquences de phonons renormalisées que la méthode de Born-Oppenheimer.

Le calcul self-consistant des fréquences renormalisées a été fait ⁽³²⁾ récemment pour les métaux normaux, dans le cadre de la théorie du pseudopotentiel faible. Dans les métaux normaux, le pseudopotentiel "nu" d'un ion, vu par les électrons de conduction, ne comporte pas de forte divergence coulombienne, à l'emplacement ionique. Seule la divergence $1/k^2$, dans l'espace réciproque, exige un traitement self-consistant, mais qui est perturbatif. L'absence de divergence du potentiel à l'emplacement ionique permet de développer l'énergie du réseau déformé en puissances du pseudopotentiel. Au deuxième ordre en pseudopotentiel ionique, les principaux résultats ⁽³²⁾ sont

(a) que l'approximation classique ⁽³³⁾ de l'atome rigide n'est pas entièrement self-consistante ;

(b) que c'est la même constante élastique qui est déterminée pour une déformation homogène, ou de grande longueur d'onde.

Le premier de ces résultats est intuitif . En effet, dans un réseau déformé l'atome est ionisé, ou au moins polarisé. Reste encore à savoir s'il est possible de définir un potentiel d'atome dans un réseau déformé.

Par contre le résultat (b) est étonnant; il semblerait que les déformations du potentiel atomique dans une déformation homogène ou périodique soient qualitativement différentes. Une petite déformation homogène ne change généralement pas le nombre d'atomes contenus dans la cellule élémentaire qui reste électriquement neutre. Au contraire, une déformation périodique fait apparaître une nouvelle cellule élémentaire dont les dimensions sont déterminées par la longueur d'onde de cette déformation. La nouvelle cellule élémentaire est nécessairement électriquement neutre tandis que la cellule élémentaire originale et faiblement déformée ne l'est plus nécessairement.

L'utilisation de la constante élastique homogène ~~par~~ des modes de grande longueur d'onde implique la neutralité de la cellule élémentaire originale déformée de façon localement homogène. Généralement, ceci ne décrit pas le phénomène entier bien que de fortes interactions coulombiennes favorisent la neutralité locale. Ainsi dans le cas limite de jellium, la neutralité locale du système électron-charge positive est conservée en chaque point de l'espace, que la déformation imposée à la densité de charge positive soit considérée localement homogène ou de grande longueur d'onde. La situation se complique lorsque la charge positive est supposée répartie entre différents centres. On montre que la validité du résultat (b) est liée à l'approximation du pseudo-potentiel faible en étudiant la limite opposée. Cependant l'écart obtenu entre la constante élastique de la déformation périodique, et celle de la déformation homogène, est relativement faible, et parfois même inexistant.

Le pseudo-potentiel nu d'un ion de transition présente ⁽³⁴⁾ une forte divergence à l'origine de l'espace réel. Cette divergence peut former les états liés ou de fortes résonances d dans l'amplitude de diffusion. Les électrons sont ainsi presque liés. La distribution électronique dans les métaux de transition ne peut donc pas être calculée par une théorie self-consistante qui se limiterait à un traitement en perturbation, aux bas ordres d'un pseudopotentiel. C'est ce qui nous amène à considérer pour les métaux de transition une approche de liaisons fortes pour la bande d.

I - 2. EQUATIONS L C A O SELF-CONSISTANTES POUR UN RESEAU DEFORME.

La densité électronique des électrons d est assez bien localisée autour de chaque site du réseau d'un métal de transition, car le rayon de localisation empirique ne diffère pas beaucoup de celui de l'atome libre.

RESEAU PARFAIT

On peut essayer de représenter la densité de charge du réseau non déformé par une fonction d'onde à un électron; (cette fonction d'onde est une fonction propre d'un hamiltonien que nous discuterons plus loin).

$$|\psi_\ell\rangle = \sum_j \frac{e^{i\sum_\alpha \ell_\alpha j_\alpha}}{\sqrt{N}} |d(\vec{r} - \vec{R}_j)\rangle \quad (I.1)$$

Si les fonctions d sont bien localisées, la densité électronique au point $\vec{r}$ est, en ne retenant que les termes intra-atomiques,

$$\rho_0(\vec{r}) = Q \sum_j d^2(\vec{r} - \vec{R}_j) + \dots \quad (I.2)$$

Pour simplifier nous considérons ici une seule bande électronique non dégénérée correspondant à un atome par cellule unitaire, entouré, suivant la dimensionalité du réseau par six, quatre, deux premiers voisins. $\vec{R}_j$ est la position d'équilibre de l'atome sur le site j , où j est l'ensemble des nombres entiers j_α attachés par la relation $\vec{R}_j = \sum_\alpha j_\alpha \vec{a}_\alpha$, à chaque site. $\vec{a}_\alpha$ sont les vecteurs unitaires du réseau direct. ℓ est l'ensemble des nombres ℓ_α , $-\pi < \ell_\alpha < \pi$, que nous considérerons déterminés par les conditions Born-von Kármán. A chaque ℓ correspond un vecteur d'onde $\vec{k}_\ell = \sum_\alpha \ell_\alpha \vec{b}_\alpha$ avec $\vec{a}_\alpha \cdot \vec{b}_\beta = \delta_{\alpha\beta}$. Q est le nombre d'électrons par atome dans la bande, et N le nombre de sites du réseau.

D'un point de vue physique, ¹¹ est préférable de ne pas considérer l'état (I.1) comme une solution de Hartree pour le réseau non déformé ^(1, 25). En effet, un électron est réparti, dans l'état (I.1), uniformément sur tous les sites avec la probabilité $1/N$, (où N est le nombre des sites). C'est donc une densité électronique de Hartree $(Q - 1/N) d^2(\vec{r} - \vec{R}_j)$, qu'un électron voit sur chaque site, et par suite un potentiel d'atome quasiment neutre. Par contre, si la fréquence moyenne de saut d'un site à l'autre $\hbar^{-1} W$, (W représentant la largeur de la bande), est faible par rapport à la fréquence de circulation autour de l'atome, et que l'occupation de chaque site est en moyenne temporelle égale à Q , l'électron sur le site j voit la densité électronique $(Q - 1) d^2(\vec{r} - \vec{R}_j)$ pendant de longs

laps de temps. Il faut donc commencer par résoudre le problème de Hartree non linéarisé pour un atome isolé, puis rassembler les atomes en tenant compte perturbativement des éléments de matrice qui lient le site central aux sites voisins neutres. Par contre, l'élément de matrice sur le site même doit être pris avec le potentiel de Hartree de l'atome isolé $E_0 \approx \langle d_j | V^{(i)}(\vec{r}-\vec{R}_j) + \frac{p^2}{2m} | d_j \rangle$. L'état (I.1) s'avère une solution de symétrie appropriée, au problème perturbatif N fois dégénéré.

Cette approche est justifiée ⁽¹⁾ a posteriori, par la théorie linéarisée de Hartree à N (QN) corps, qui utilise les coefficients $e^{i\sum \ell} a_j^\ell$ de l'équation (I.1). Chaque quasi-électron est constitué d'un électron entouré d'un trou de corrélation qui a approximativement les dimensions de la cellule de Wigner-Seitz. Par conséquent, l'énergie de cohésion du réseau non déformé calculée par la méthode "de Hartree perturbative", c'est-à-dire par la méthode des liaisons fortes, ne devrait être corrigée que faiblement par les effets à N corps. On retrouve ⁽¹⁾ une situation analogue à celle qui est décrite par la première méthode Wigner-Seitz.

RESEAU DEFORME

En présence d'une déformation (quasi-)statique, la fonction d, plus ou moins déformée, suit le mouvement de l'ion porteur de la divergence $\frac{1}{r}$ du potentiel. Il est raisonnable de supposer que la relation de quasi-orthogonalité, basée sur une forte localisation des états d, reste valable si: les déplacements $\vec{u}_j$ sont petits

$$\langle d(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{u}_j) | d(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{u}_i) \rangle \approx \delta_{ij} \quad . \quad (I.3)$$

On remarque que les états d, même déformés, sont choisis normalisés sur le site. C'est ainsi que le coefficient a_j^ℓ , dans l'état propre (ou adiabatique) du réseau déformé

$$|\psi_\ell\rangle \approx \sum_j a_j^\ell |d(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{u}_j)\rangle, \quad (I.4)$$

représente l'amplitude de présence sur le site j de l'électron dans l'état $|\psi_\ell\rangle$.

Les états (I.4), qui ont les mêmes $a_j^\ell = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\sum \ell} a_j^\ell$ que l'équation (I.1), ne sont généralement pas des états propres pour le réseau déformé puisque la symétrie par translation est levée. Ceci est important, car la somme de la densité de présence $|a_j^\ell|^2$ sur tous les états ℓ occupés, représente la charge totale présente sur le site j

$$\rho_j = \sum_{\text{locc}} |a_j^\ell|^2, \quad (I.5)$$

et

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j d^2(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{u}_j) + \dots \quad . \quad (I.6)$$

Il n'y a aucune raison a priori pour que $\delta\rho_j = \rho_j - Q$ soit nul dans le réseau déformé. L'approximation de l'atome rigide n'est donc pas nécessairement selfconsistante. Le potentiel dû au changement de charge du site i au point $\vec{r}$ est :

$$\delta V_i(\vec{r}) = \delta\rho_i \int d^3r \frac{e^2 d^2(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{u}_i)}{|\vec{r} - \vec{R}|} \approx \frac{e^2 \delta\rho_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{u}_i|} \quad (I.7)$$

La dernière équation n'est valable qu'à grande distance $|\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{u}_i|$ du site i . Tant que l'équation (I.3) est valable, l'interaction à grande distance ne dépend pas de la forme exacte des fonctions d . Elle ne se modifie donc pas si l'on utilise des fonctions d rigides ou déformées. Notons aussi, que pour $\delta\rho_i$ petit, et pour tout $\vec{r}$, le potentiel (I.7) est faible du fait de l'extension spatiale de la fonction d dans la cellule de Wigner-Seitz.

Le potentiel total au point $\vec{r}$ est

$$\delta V(\vec{r}) = \sum_i \delta V_i(\vec{r}) \quad (I.8)$$

Ce potentiel doit être ajouté aux potentiels du réseau parfait, déformés et déplacés avec les atomes, pour obtenir le potentiel total du réseau déformé.

EQUATION DES LIAISONS FORTES

L'équation des liaisons fortes pour le réseau déformé s'écrit alors :

$$(E_l - E_0 - \delta U_j) a_j^l = \sum_{\alpha, \delta_\alpha} J(\vec{a}_{\delta_\alpha} + \vec{v}_{j+\delta_\alpha}) a_{j+\delta_\alpha}^l \quad (I.9)$$

$j + \delta_\alpha$ sont les deux voisins du site j sur l'axe α . Le déplacement relatif de ces voisins est

$$\vec{v}_{j+\delta_\alpha} = \vec{u}_{j+\delta_\alpha} - \vec{u}_j \quad , \quad (I.10)$$

et produit la variation de l'intégrale de recouvrement

$$J(\vec{a}_{\delta_\alpha} + \vec{v}_{j+\delta_\alpha}) = \int d(\vec{r} + \vec{a}_{\delta_\alpha} + \vec{v}_{j+\delta_\alpha}) V(\vec{r}) d(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad , \quad (I.11)$$

où

$$\vec{a}_{\delta_\alpha} = \vec{R}_{j+\delta_\alpha} - \vec{R}_j = \pm \vec{a}_\alpha \quad (I.12)$$

Nous avons supposé que les intégrales de type $\langle a_j | V_{j+\delta} | a_j \rangle$, et donc E_0 , ne varient pas beaucoup avec la déformation.

La contribution de $\delta V(\vec{r})$, donnée par l'eq. (I.8), est

$$\delta U_j = \langle d(\vec{r}-\vec{R}_j-\vec{u}_j) | \delta V(\vec{r}) | d(\vec{r}-\vec{R}_j-\vec{u}_j) \rangle = \sum_i \delta \rho_i M(\vec{R}_j+\vec{u}_j, \vec{R}_i+\vec{u}_i) \quad , \quad (I.13)$$

où

$$M(\vec{R}_j+\vec{u}_j, \vec{R}_i+\vec{u}_i) = \int \frac{e^2 d^2(\vec{r}-\vec{R}_j-\vec{u}_j) d^2(\vec{r}'-\vec{R}_i-\vec{u}_i)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad , \quad (I.14)$$

$$M(\vec{R}_j+\vec{u}_j, \vec{R}_i+\vec{u}_i) \approx \frac{e^2}{|\vec{R}_j-\vec{R}_i+\vec{u}_j-\vec{u}_i|} \quad . \quad (I.15)$$

La dernière égalité n'est valable qu'à grande distance $|\vec{R}_j-\vec{R}_i|$. Les termes du type $\langle d_{j+\delta_\alpha} | \delta V(\vec{r}) | d_j \rangle$ ont été négligés pour $\delta \neq 0$; ces interactions et toutes les autres négligées sont de portée plus courte que l'interaction (I.15), comme le montre l'eq. (I.3).

L'eq. (I.9) est représentative du système à N équations. Le système est selfconsistant par rapport aux forces à longue portée.

On voit, en multipliant l'équation (I.9) par $a_j^{\ell+}$ et en sommant sur j et sur les états occupés ℓ , que l'énergie électronique dépend de deux quantités distinctes $\langle a_j^+ a_{j+\delta} \rangle$ et $\langle a_j^+ a_j \rangle = \rho_j$. La première quantité multiplie l'intégrale de recouvrement; le produit dépend explicitement des intégrales de recouvrement. La seconde quantité multiplie δU_j et fait apparaître un terme coulombien quadratique en $\delta \rho_j$. La forte répulsion coulombienne entre les charges d'ionisation $\delta \rho_j$ tend à diminuer $\delta \rho_j$ dans l'état de base du système. Cependant $\delta \rho_j$ n'est généralement pas nul. L'énergie électronique qui dépend explicitement des intégrales de recouvrement diminue du fait de la déformation. La diminution n'est que partiellement compensée par l'énergie d'interaction quadratique en $\delta \rho_j$.

Les quantités $\langle a_{j+}^+ a_j \rangle$ et $\rho_j = \langle a_j^+ a_j \rangle$ comprennent les mêmes coefficients a_j^ℓ . On montrera cependant qu'à l'équilibre, une forte variation de $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$ et une valeur nulle de $\delta \rho_j$ peuvent se produire simultanément. Ceci est vrai même si les déformations sont de grandes longueurs d'onde car en effet $a_{j+\delta}^\ell$ n'est généralement pas remplaçable par a_j^ℓ . D'autre part, la variation $\langle a_{j+\delta}^\ell a_j \rangle$ n'est pas limitée par les forces à longue portée car les termes coulombiens quadratiques en $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$ sont de courte portée.

Ces résultats sont basés sur l'équation (I.3) qui n'est qu'une approximation des situations physiques. Il serait peut-être intéressant de les approfondir en liaison avec des corrections que l'on pourrait apporter à l'équation (I.3).

I - 3. HAMILTONIEN EFFECTIF

Toutes les quantités de l'équation (I.9), et en particulier l'amplitude de présence a_j^l , dépendent de l'indice de site j . En l'absence de déformations a_j^l

est égal à $\frac{e^{i\sum_l \alpha_j}}{\alpha}$. Les fonctions $e^{i\sum_l \alpha_j}$ forment un espace vectoriel de fonctions dérivables $\sqrt{N}$ par rapport à j . Il s'en suit que l'opération de translation dans l'espace discrèt des sites $j \rightarrow j + n$ peut être représentée dans cet espace vectoriel

par sa forme différentielle $e^{i\sum_l \alpha_j} (-i \frac{\partial}{\partial j \alpha})$. On montre (22) qu'en présence de déformations homogènes ou de combinaisons linéaires de déformations périodiques, a_j^l reste un vecteur de cet espace vectoriel lorsqu'on impose à la fonction d'onde électronique et à chaque déformation périodique de suivre les conditions de Born-von Kármán sur le réseau déformé par la déformation homogène. La démonstration repose sur l'appartenance de la partie spatiale $e^{i\sum_l \alpha_j}$ de la déformation périodique à l'espace vectoriel ci-dessus défini.

Il s'ensuit que

$$a_{j+\delta_\alpha}^l = e^{i\delta_\alpha} (-i \frac{\partial}{\partial j \alpha}) a_j^l, \quad (I.16)$$

et l'équation (I.9) devient une équation différentielle

$$(E_l - E_0 - \delta U_j) a_j^l = \sum_{\alpha, \delta_\alpha} J(\vec{a}_\alpha + \vec{v}_{j, \delta_\alpha}) e^{-i\delta_\alpha} (-i \frac{\partial}{\partial j \alpha}) a_j^l. \quad (I.17)$$

L'équation (I.17), d'un aspect plus familier, ressemble à l'équation des valeurs propres d'un hamiltonien effectif. Un hamiltonien effectif peut toujours être introduit pour caractériser un réseau parfait, même pour des bandes larges, du fait de l'existence de fonctions de Wannier. Mais l'équation (I.3), et par conséquent (I.17), sont restreintes à l'approximation des liaisons fortes, lorsqu'elles décrivent le réseau déformé.

La discussion de l'équation (I.17) nécessite une hypothèse simplificatrice. On suppose que les intégrales J de l'équation (I.11) ne dépendent que du déplacement relatif des voisins $\vec{v}_{j, \delta_\alpha}$. Ceci revient sensiblement à supposer que la fonction d reste rigide lors du déplacement.

SYSTEME COMPLET DE DEFORMATIONS

Les variations des intégrales J dues aux déformations concernent les premiers voisins. Il s'en suit que l'éq. (I.17) ne dépend que des dérivées de $\vec{u}_j$ par rapport à j , (et non de $\vec{u}_j$ lui-même,) quand on exprime $\vec{v}_{j\delta}$ à l'aide de l'opérateur de translation (I.16). Les termes $\vec{v}_{j\delta}^s$ et $\vec{u}_j^s$, pour $s \neq 0$, (où s est l'ensemble des nombres qui définit le vecteur d'onde de déformation périodique), ont la même périodicité. Par contre, pour $s = 0$, les $\vec{u}_j^{s=0}$ jouent le rôle de constante dans le développement de Fourier de $\vec{u}_j$, et par conséquent entraînent un déplacement relatif $v_{j\delta}^{s=0} = 0$. Les déformations homogènes prennent alors le rôle de constante dans le développement de $\vec{v}_{j\delta}$.

Le système de déformations n'est mathématiquement complet que si on ajoute aux déformations périodiques de Born-von Kármán les déformations homogènes qui changent la position des limites du cristal.

SEPARABILITE DES CALCULS ENERGETIQUES

Les intégrales J de l'équation (I.17) peuvent être développées en fonction de $\vec{v}_{j\delta\alpha}$. On obtient une série de petits potentiels effectifs indépendants

$\alpha(1) V_{BS} + \alpha(2) V_{BS}^{(2)} + \dots$; chacun est supérieur au précédent d'un ordre en $\vec{v}_{j\delta\alpha}$ petit. Par commodité on introduit provisoirement les "constantes de couplage" $\alpha(i)$ qui seront posées ultérieurement égales à un.

L'hypothèse raisonnable d'analyticité permet de développer l'énergie de déformation en fonction des $\alpha(i)$.

Ceci implique la possibilité d'omettre les potentiels $V_{BS}^{(i)}$ avec $i > 2$, dans le calcul de l'énergie de déformation au second ordre en déformation près.

Une autre conséquence de cette hypothèse est, qu'au second ordre en déformation près, on peut séparer dans l'énergie de déformation, les termes dus à $V_{BS}^{(2)}$, des termes dus au potentiel linéaire. Il n'y a pas à cet ordre, de termes croisés entre les potentiels linéarisé et quadratique. Ces termes seraient d'une puissance non entière en $\alpha(2)$.

L'application de la théorie de perturbation aux potentiels effectifs donne l'énergie à un électron comme une série en déformation

$E_\ell = E_\ell^{(0)} + E_\ell^{(1)} + E_\ell^{(2)} + \dots$; l'hypothèse d'analyticité est valable de façon triviale pour un électron seul dans son état fondamental mais aussi pour tout ℓ . La déformation peut produire le croisement des niveaux énergétiques E_ℓ . Si le croisement se produit au niveau de Fermi d'un système d'électrons en équilibre, il fait varier l'ensemble des ℓ sur lequel on somme les énergies E_ℓ . Notons que dans ce cas, l'hypothèse adiabatique de la théorie perturbative à N corps n'est pas valable; l'état fondamental initial n'évolue pas vers l'état fondamental final par l'introduction adiabatique de la déformation. Notre hypothèse demeure plausible car la redistribution en ℓ est déterminée par les seules énergies E_ℓ . Nous n'avons examiné en détails que le cas d'un cisaillement homogène du réseau cubique simple en présence de $V_{BS} + V_{BS}^{(2)}$. L'énergie de déformation ne contient que les termes additifs en $\alpha_{(1)}^2$ et $\alpha_{(2)}$ bien que le cisaillement produit une redistribution entre les états ℓ . Un calcul similaire a été fait par Pick et Blandin ⁽³⁵⁾ pour les électrons presque libres et mène à une conclusion analogue.

Ce mode de raisonnement peut être étendu au problème de séparabilité des contributions énergétiques (au second ordre près) qui résultent de déformations du système complet. La contribution de $V_{BS}^{(2)}$ à $E_\ell^{(2)}$ résulte de sa partie diagonale dans la base $e^{\sum \ell j} \alpha^j$. Cette partie peut être représentée comme une somme de termes qui correspondent respectivement à des déformations différentes du système complet. Il en est de même pour V_{BS} (et δU_j au premier ordre en déformation, les ordres supérieurs n'intervenant pas, cf. § I.4). On peut donc introduire les "constantes de couplage" $\alpha_{(1)}^H$ et $\alpha_{(1)}^S$ des déformations homogène et périodique. L'énergie de déformation ne peut contenir les termes linéaires en $\alpha_{(1)}^S$ car E_ℓ ne les contient pas. Il n'existe donc pas de termes du type $\alpha_{(1)}^H \alpha_{(1)}^S$, et la déformation homogène peut être séparée des déformations périodiques. Une discussion similaire s'applique aux déformations périodiques.

Le chapitre suivant aborde le cas d'une chaîne linéaire pour lequel le problème de séparabilité ne se pose pas étant donné que les niveaux E_ℓ ne se croisent pas.

LINEARISATION

Au premier ordre en déformation on a :

$$J(\vec{a}_{\delta\alpha} + \vec{v}_{j\delta\alpha}) \approx J(\vec{a}_{\alpha}) + \frac{\partial J(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \bigg|_{\vec{R}=\vec{a}_{\delta\alpha}} \cdot \vec{v}_{j\delta\alpha}, \quad (I.18)$$

et pour une bande s

$$\frac{\partial J(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \bigg|_{\vec{R}=\vec{a}_{\delta\alpha}} = -q_0 J(\vec{a}_{\alpha}) \frac{\vec{a}_{\delta\alpha}}{a_{\alpha}}, \quad (I.19)$$

q_0 est un coefficient dont l'inverse est de l'ordre de grandeur de l'extension spatiale de la fonction d ($1 \text{ \AA}^{-1}$). Le côté droit de l'équation (I.17)

se sépare en deux termes $K + V_{BS}$, quand il est linéarisé. On a ainsi :

$$(E_{\ell} - E_0 - \delta U_j) a_j^{\ell} = (K + V_{BS}) a_j^{\ell},$$

$$\text{avec} \quad K = \sum_{\alpha \delta_{\alpha}} J(\vec{a}_{\alpha}) e^{-i\delta_{\alpha}} (-i \frac{\partial}{\partial j_{\alpha}}), \quad (1.20)$$

$$\text{et} \quad V_{BS} = -q_0 \sum_{\alpha \delta_{\alpha}} J(\vec{a}_{\alpha}) \frac{\vec{a}_{\delta\alpha}}{a_{\alpha}} \cdot \vec{v}_{j\delta\alpha} e^{i\delta_{\alpha}} (-i \frac{\partial}{\partial j_{\alpha}}).$$

K est l'énergie cinétique de propagation d'un électron d'un site à l'autre dans le réseau non déformé. L'opérateur hermitique V_{BS} montre comment la déformation fait varier la fréquence de saut d'un électron d'un site aux sites voisins. En effet ce potentiel ne concerne pas qu'un seul site. Il en résulte l'apparition de l'opérateur de translation dans V_{BS} .

SYSTEME ELECTRON-PHONON

La méthode L C A O traite l'énergie $K + V_{BS} + V_{BS}^{(2)} + \delta U_j$ reliée à la probabilité de saut entre les sites comme une perturbation de l'énergie des atomes isolés (cf. § I). Les excitations que notre calcul considère comme élémentaires peuvent être interprétées comme de quasi-particules de l'état "isolant". Une renormalisation supplémentaire des quasi-particules résulte de la délocalisation des électrons. On la calcule en négligeant notamment les effets dissipatifs dans "l'isolant".

Si on omet l'énergie $K + V_{BS} + V_{BS}^{(2)} + \delta U_j$, on se trouve en présence d'un système ordonné d'atomes neutres, soumis à une déformation. Dans un tel système, l'énergie potentielle associée à l'apparition d'un mode périodique d'amplitude u_{sv} peut être mise sous la forme $N M \omega_{sv}^{-2} |u_{sv}|^2$, (où M représente la masse d'un atome).

ω_{sv}^0 correspond aux opérateurs de création et d'annihilation des phonons "non renormalisés" a_{sv}^+ , a_{sv} . Elle contient la contribution de la répulsion noyau-noyau et de l'interaction entre la couche interne et les atomes neutres voisins. ω_{sv}^0 inclut la variation de l'énergie de cohésion d'une bande large (s-p) que l'on suppose séparable de la bande d. La couche interne inclut l'état d occupé par Q électrons. ω_{sv}^0 contient donc la contribution des intégrales de dérive $\langle d_j | V_{j+\delta} | d_j \rangle$ pour $\delta \rho_j = 0$. A grande distance, cette contribution est compensée par l'action de $V_{j+\delta}$ sur la charge de valence du noyau j. Dans le système ainsi constitué, les forces effectives sont de courte portée. ω_{sv}^0 s'annule dans la limite de grande longueur d'onde, et peut dépendre de Q.

Par contre, la contribution énergétique qui provient de la variation simultanée de $\langle d_j | V_{j+\delta} | d_j \rangle$ et ρ_j doit en principe être traitée à travers le potentiel de déformation selfconsistant. A ce stade, les termes de dérive sont souvent considérés comme négligeables par rapport aux termes de recouvrement décrits par $V_{BS} + \delta U_j$.

L'équation (I.20) suggère le choix des états $e^{i\sum \ell_\alpha} j_\alpha$ qui diagonalisent K, comme états non perturbés. Le couplage de ces états par $V_{BS} + \delta U_j$ dépend explicitement du temps et donne le couplage électron-phonon. La méthode du potentiel effectif est particulièrement utile pour étudier le caractère fermion-boson de notre système. L'état (I.4) n'est pas uniquement électronique car il contient les déplacements atomiques $\vec{u}_j$. L'équation (I.3) a permis d'assimiler ces déplacements à un potentiel effectif qui agit sur la quantité purement électronique a_j^ℓ . On peut donc définir les opérateurs fermions $c_{j,\ell}^+$ et $c_{j,\ell}$ de création et d'annihilation dans l'état $e^{i\sum \ell_\alpha} j_\alpha$, qui commutent avec les opérateurs bosons $a_{s,v}^+$ et $a_{s,v}$ de création et d'annihilation des vibrations non renormalisées par l'interaction (I.20). Ceci constitue la démonstration d'un théorème de Fröhlich. La démonstration de ce théorème n'existe pas dans la littérature; la formulation qu'en a donné Mitra (28) ne spécifie pas la nature des fréquences ω_{sv}^0 .

	direct space	unperturbed state	unperturbed energy	charge variation	potential independent of charge variations $\delta\rho$	induced potential	zero th order phonon frequency
Jellium	$\vec{r}$	$e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}}$	$\frac{p^2}{2m}$	$\delta\rho(\vec{r})$	potential of the external field	$\int \frac{e\delta\rho(\vec{r}')}{ \vec{r}-\vec{r}' } d^3\vec{r}'$	Ω_p (ion plasma fr.)
Tight Binding	j	$e^{i\sum_{\alpha} \alpha_j \alpha}$	$2\sum_{\alpha} J(\alpha_{\alpha}) \cos k_{\alpha}$	$\delta\rho_j$	V_{BS}	$\delta U_j \approx \sum_L \frac{e\delta\rho_L}{ \vec{R}_j - \vec{R}_L }$	$\omega_{\Delta,\lambda}^0$ (see sect (I.3))

Tableau I

COUPLAGE ELECTRON-PHONON NON SELF-CONSISTANT

Le couplage électron-phonon entre les excitations, décrit la diffusion d'un électron dans l'état ℓ par un phonon s, ν . Il est représenté par l'élément de matrice $\langle \ell+s | V_{BS}^{s, \nu} + \delta U_j^{s, \nu} | \ell \rangle$, correctement normalisé. $V_{BS}^{s, \nu}$ et $\delta U_j^{s, \nu}$ correspondent à la déformation $\vec{u}_j^{s, \nu}$ et n'agissent que dans l'espace des fonctions $e^{i \sum_{\alpha} \ell_{\alpha} j_{\alpha}} | \ell \rangle$.

Dans l'approximation des potentiels rigides on néglige, dans le potentiel, le terme $\delta U_j^{s, \nu}$ qui est dû aux transferts de charge interatomiques produits par l'onde élastique, et on obtient

$$g_{\ell s}^{\nu} = \left(\frac{M^2}{2 N M \omega_{s \nu}^0} \right)^{1/2} I_{\ell, \ell'}^{\nu}, \quad (I.21)$$

avec

$$I_{\ell, \ell'}^{\nu} = 2 i q_0 \sum_{\alpha} J(\vec{a}_{\alpha}) \frac{\vec{a}_{\alpha}}{a_{\alpha}} \cdot \vec{\epsilon}_{\ell, \ell', \nu} [\sin \ell'_{\alpha} - \sin \ell_{\alpha}]$$

En général $g_{\ell s}^{\nu}$ n'est donc pas self-consistant. Pour un mode longitudinal l'équation (I.21) se réduit au résultat de Mitra⁽²⁸⁾.

Lorsque le transfert du moment cristallin s est le même pour le processus Normal et le processus Umklapp, $g_{\ell s}^{\nu}$ est aussi le même pour les deux processus.

$I_{\ell, \ell'}^{\nu}$ dépend du transfert du moment cristallin s dans la collision électron-phonon, mais aussi de l'état initial ℓ de l'électron. Cette dernière dépendance résulte de celle de V_{BS} avec $\partial/\partial j$. C'est ainsi que la structure cristalline entre dans notre théorie. La dépendance avec ℓ ne permet pas d'interpréter le couplage électron-phonon (I.21) comme un couplage de la densité de présence électronique sur un site avec le champ régnant sur ce site. C'est la quantité $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$ qui est directement couplée au déplacement relatif $\vec{v}_{j\delta}$, et non la densité de présence $\rho_j = \langle a_j^+ a_j \rangle$.

Il est remarquable que le couplage "nu" $I_{\ell, \ell'}^{\nu}$, s'annule dans la limite de grande longueur d'onde en déformation. Cependant, ceci est consistant avec l'annulation des fréquences de phonons "non renormalisées" $\omega_{s \nu}^0$, qui se produit dans la même limite. $I_{\ell, \ell'}^{\nu}$ n'entraîne qu'une "faible" renormalisation de $\omega_{s \nu}^0$.

Il existe donc une différence physique essentielle entre le comportement de $I_{\ell, \ell'}^{\nu}$, et de $\omega_{s \nu}^0$ dans la limite de grande longueur d'onde, et le comportement des quantités nues analogues dans le cas de jellium; ceci, bien que des analogies formelles aient pu être remarquées (cf. Tableau I).

I - 4. COUPLAGE ELECTRON-PHONON SELFCONSISTANT

Le potentiel de selfconsistant δU_j est donné à travers la variation d'occupation des sites $\delta \rho_j$ par l'eq. (I.13). La déformation ne peut produire une variation de l'occupation moyenne des sites par les électrons d'une bande isolée. Ainsi $\delta \rho_j$ n'a pas de termes constants dans son développement de Fourier, et par conséquent le potentiel à longue portée δU_j n'a pas d'éléments de matrice diagonaux dans la base $e^{i \sum_{\alpha} \ell_{\alpha} j_{\alpha}}$. Pour des calculs énergétiques au deuxième ordre, (et bien entendu pour la supraconductivité) il suffit donc d'utiliser δU_j linéarisé qui peut être obtenu à l'aide de l'approximation R P A.

L'approximation R P A suppose que chaque déformation périodique sv peut être traitée indépendamment des autres; la condition d'additivité $V_{BS} = \sum_{s,v} V_{BS}^{sv}$ nécessaire pour une telle hypothèse est bien remplie dans le cas étudié. Chaque V_{BS}^{sv} est supposé produire une onde de charge $\delta \rho_j^{s,v}$ linéaire en déformation et de même périodicité. L'amplitude inconnue de $\delta \rho_j^{sv}$ est introduite dans δU_j^{sv} à l'aide de l'équation (I.13), puis a_j^{ℓ} est calculé en présence de $V_{BS}^{sv} + \delta U_j^{sv}$ suivant la théorie de perturbation au premier ordre. Sommant $|a_j^{\ell}|^2$ sur tous les ℓ occupés, on détermine $\delta \rho_j^{sv}$ en fonction de l'amplitude inconnue. Cette équation détermine (23) l'amplitude de l'onde de charge d'une manière selfconsistante lorsque $\delta \rho_j^{sv}$ est exprimé à l'aide de cette amplitude. Ainsi on détermine (23) δU_j^{sv} selfconsistant et l'élément de matrice $\langle \ell \pm s | V_{BS}^{sv} + \delta U_j^{sv} | \ell \rangle$ qui intervient dans ce calcul. L'élément de matrice décrit le couplage électron-phonon selfconsistant, et remplace celui de Mitra (I.20). On a ainsi (23)

$$\bar{g}_{\ell s}^v = g_{\ell s}^v - \frac{V^s Q_s^v}{1 + V^s P_s} \quad (I.22)$$

Le second terme représente la contribution de δU_j^{sv} . V^s est la transformée de Fourier, de l'élément de matrice (I.14)

$$V^s = \frac{1}{N} \sum_j M(R_j) e^{i \sum_{\alpha} s_{\alpha} j_{\alpha}}$$

V^s diverge comme $|s|^{-2}$ pour s petit, du fait du comportement de $M(R_j)$ à grande distance (I.15).

$\frac{Q_s^v}{1 + V^s P_s}$ est essentiellement l'amplitude de l'onde de charge $\delta\rho_j^{sv}$; dans le

calcul non selfconsistant cette amplitude n'est pas diminuée par $V^s P_s$. P_s est la polarisabilité des électrons d correspondant aux déplacements de charge entre les sites. A $T = 0^\circ K$, et dans l'approximation adiabatique,

$$P_s(0) = \frac{4}{N} PP \sum_{\text{locc}} \frac{1}{E_{\ell+s} - E_\ell}, \quad (I.23)$$

$$Q_s^v(0) = \frac{4}{N} PP \sum_{\text{locc}} \frac{g_{\ell s}^v}{E_{\ell+s} - E_\ell}. \quad (I.24)$$

E_ℓ représente l'énergie de la bande donnée par l'équation (I.20) dans le tableau I.

La généralisation des expressions (I.22), (I.23), et (I.24), au cas d'une pulsation ⁽²³⁾ et d'une température ⁽²⁴⁾ finies, peut être obtenue par une extension simple de la méthode de Green à notre cas.

Notons que la constante diélectrique n'apparaît pas dans la contribution du potentiel d'atome rigide $g_{\ell s}^v$ au couplage électron-phonon : nous utilisons une distribution de charge électronique autour de l'ion, obtenue par l'approximation du couplage fort, et non à partir d'un calcul dans l'approximation de Hartree linéarisée. (Cette dernière approximation est souvent utilisée pour les électrons presque libres dans l'approximation de l'atome rigide). Cependant, la constante diélectrique de bande, $\epsilon_s = 1 + V^s P_s$, qui décrit la corrélation entre les densités électroniques correspondant aux différents sites, apparaît dans la contribution de δU_j^s . En effet, de petites variations d'occupation de site peuvent être traitées par la théorie linéarisée selfconsistante.

$\delta\rho_j$ petit résulte de façon classique du dénominateur $1 + V^s P_s$, dans la limite de grande longueur d'onde. L'interaction coulombienne écrantée $V^s / (1 + V^s P_s) \approx 1/P_s$ reste cependant finie. Si l'amplitude de $\delta\rho_j^{sv}$, non selfconsistante, Q_s^v , est de l'ordre de $g_{\ell s}^v P_s$, le couplage selfconsistant $\bar{g}_{\ell s}^v$ est très faible malgré la "petitesse" de $\delta\rho_j^{sv}$.

La dépendance de $g_{\ell s}^v$ avec ℓ peut toutefois entraîner un Q_s^v nul, sans que le couplage $g_{\ell s}^v$ lui-même soit nul. Il est intéressant de rechercher les modes s, v , pour lesquels Q_s^v s'annule, car ils sont fortement couplés aux électrons d.

DEFORMATION DE GRANDE LONGUEUR D'ONDE

Une condition nécessaire et suffisante pour que la déformation de grande longueur d'onde n'induisse pas d'onde de charge linéaire en déformation, est que la déformation homogène correspondante ne fasse pas varier la position du niveau de Fermi au premier ordre en déformation. On peut en effet considérer la déformation de grande longueur d'onde comme étant localement homogène. Si la condition est remplie, la position locale du niveau de Fermi ne varie pas au premier ordre, et la redistribution de charge entre les cellules élémentaires, linéaire en déformation, n'a donc pas lieu.

Dans un cristal cubique, le développement de la position du niveau de Fermi en fonction de déformations homogènes $\epsilon_{\alpha\alpha}$, est de la forme

$$E_F' = E_F + A \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\alpha} + \dots$$

Un mode homogène qui conserve le volume $\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\alpha} = 0$, ne fait pas varier au premier ordre la position du niveau de Fermi. Par conséquent les modes de cisaillement de grande longueur d'onde correspondants n'induisent pas l'onde de charge, quelque soit la dégénérescence et le remplissage des bandes.

Une extension simple ⁽¹²⁾ de cet argument permet de démontrer qu'en présence de telles déformations le transfert de charge entre les bandes supposées à symétrie cubique est négligeable. Il est cependant fréquent d'utiliser ^(1, 10), dans l'approximation des liaisons fortes, des bandes dont la symétrie est différente de celle du réseau. La symétrie requise est respectée pour la structure énergétique de toutes les bandes. L'occupation des fonctions locales correspondant aux bandes dont la symétrie est différente de celle du réseau, peut varier au premier ordre en cisaillement. La cellule élémentaire qui reste neutre au premier ordre en déformation périodique, permet de considérer cette redistribution comme le résultat d'un transfert de charge entre les fonctions locales d'une même cellule élémentaire. Remarquons toutefois que le transfert de charge entre les fonctions locales d'une même cellule élémentaire doit être distingué du transfert de charge entre les fonctions locales appartenant aux différentes cellules élémentaires, lorsqu'on ne considère plus les phénomènes adiabatiques dépendant de l'espace (cf. § II.4).

Le terme linéaire s'annule aussi lorsque $A = 0$. Considérons donc une compression hydrostatique homogène $\epsilon_{\alpha\alpha} = \epsilon$. A n'est nul que sous deux conditions: Il doit exister une énergie séparant la densité d'états en deux régions qui contiennent le même nombre d'états, avant et après la déformation. Le niveau de Fermi doit coïncider avec cette énergie (cf. figure (8)). On peut généralement aborder le problème en examinant les premiers moments ⁽²⁹⁾ de la densité d'états.

$2J|n(E)$

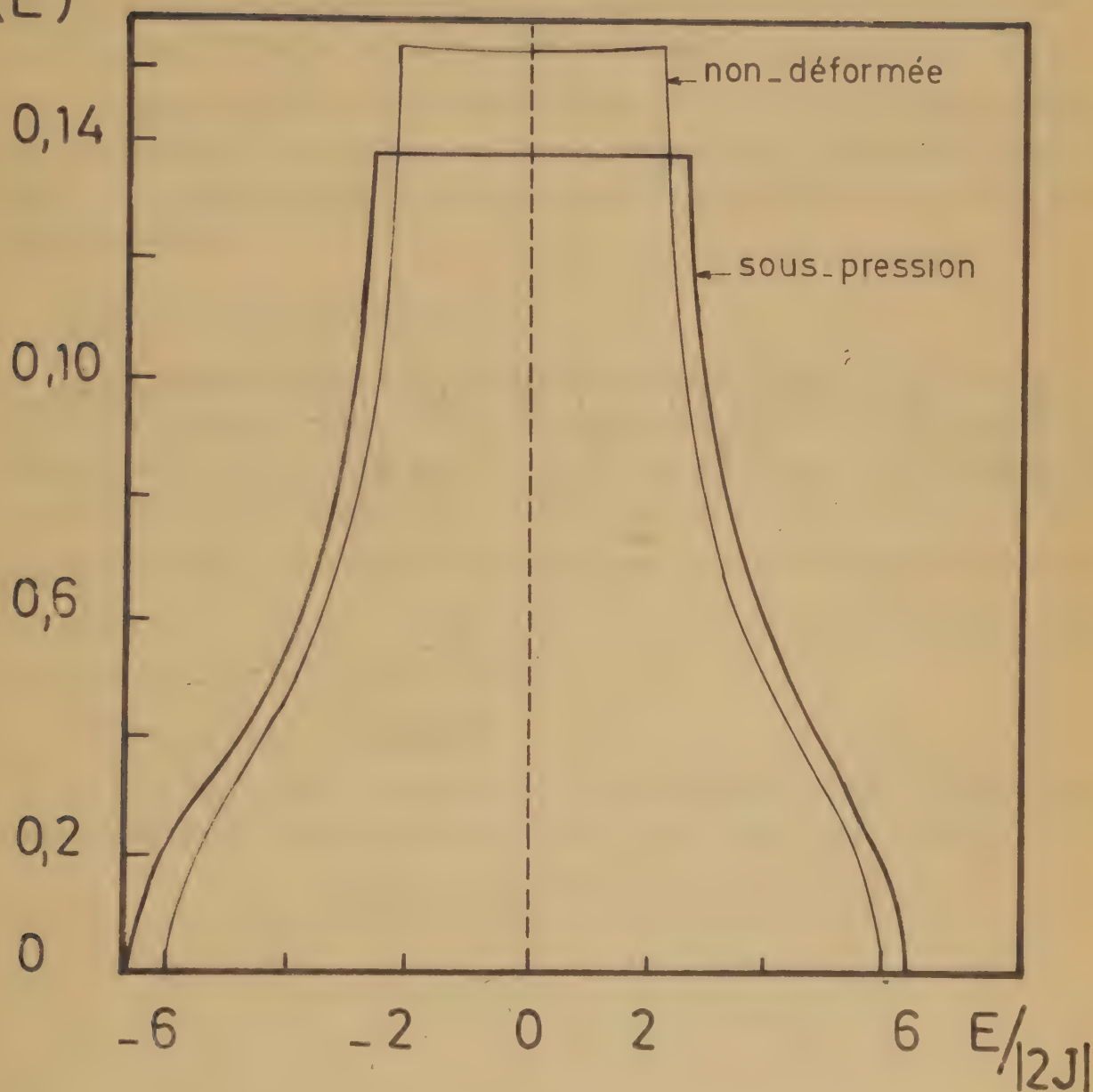


FIG:8

Densité d'états d'une bande s étroite dans le
réseau cubique simple

Lorsque le déplacement moyen de la densité d'états est nettement plus faible que son élargissement moyen, et qu'elle n'est pas trop dissymétrique, $A \approx 0$ près de son milieu. Ceci est probablement réalisé ⁽¹⁾ dans les métaux de transition BCC. On remarque que pour des bandes dégénérées, l'élargissement, tout comme le déplacement, est à la fois lié aux intégrales de recouvrement et de dérive ⁽²⁹⁾. Le couplage électron-phonon correspondant n'est pas écranté, qu'il résulte de la variation des intégrales de recouvrement ou de dérive lorsque $A \approx 0$.

Rappelons que les conclusions obtenues ici ne sont valables que pour des déformations de grande longueur d'onde, mais quelque soit le remplissage des bandes. Ces conclusions se retrouvent dans notre modèle simple, et nous en examinons quelques exemples.

EXEMPLE DU MODE DE CISAILLEMENT

On démontre aisément que le mode élastique $[110]$ avec la polarisation $[\bar{1}\bar{1}0]$ ne s'accompagne pas d'onde de charge pour une bande s isolée dans le réseau cubique simple; ceci quelque soit le remplissage de la bande et la longueur d'onde de ce mode. Le raisonnement n'est pas basé sur l'hypothèse d'un faible couplage $g_{\ell s}^v$ entre le mode de cisaillement et les électrons sur la surface de Fermi, mais sur des arguments de symétrie : Q_s^v de l'éq. (I.24) se scinde en deux termes additifs de valeur égale mais de signe opposé.

EXEMPLE DU MODE DE COMPRESSION

Le cas le plus simple est celui d'une chaîne linéaire déformée par un mode longitudinal. Les intégrales (I.23) et (I.24) effectuées, donnent

$$(2 N M \hbar^{-2} \omega_s^0)^{1/2} Q_s = 4 i q_0 T_s \sin \frac{s}{2} ,$$

où

$$2 \pi T_s \sin \frac{s}{2} = \text{Log} \left| \frac{\text{tg } \ell_F^0 + \text{tg } s/2}{\text{tg } \ell_F^0 - \text{tg } s/2} \right| , \quad (\text{I.25})$$

et

$$P_s = - \frac{1}{J} L_s ,$$

où

$$2 \pi L_s \sin \frac{s}{2} = \text{Log} \left| \frac{\sin \ell_F^0 + \sin s/2}{\sin \ell_F^0 - \sin s/2} \right| .$$

$$\text{Ici } \ell_F^0 = a_0 k_F^0 = \frac{\pi Q}{2} \quad (I.26)$$

Pour une bande à demi pleine $Q = 1$, $\ell_F^0 = \frac{\pi}{2}$ et donc $T_s \equiv 0$.

$Q_s = 0$ pour tout s .

Si la bande est à demi pleine, ce résultat peut être généralisé ⁽²³⁾ aux modes longitudinaux $[11]$ du réseau carré simple, et probablement, aux modes longitudinaux $[100]$ et $[111]$ du réseau cubique simple. La démonstration de l'équation $Q_s^v = 0$ existe pour ces modes dans la limite de grande longueur d'onde. Dans la limite de courte longueur d'onde des arguments de symétrie (discutés plus bas) permettent de retrouver $Q_s^v = 0$.

Le couplage électron-phonon de Mitra est donc selfconsistant pour le mode de cisaillement $[110]$. Il l'est aussi pour le mode longitudinal $[111]$ lorsque la bande est à demi pleine. La différence entre les deux cas, dans la limite de grande longueur d'onde, porte sur la valeur du couplage électron-phonon sur la surface de Fermi. Pour le mode longitudinal $[111]$

$$I_{\ell, \ell'}^v \approx -4 i q_0 J \sin \frac{\ell_\alpha - \ell'_\alpha}{2} \sum_\alpha \cos \frac{\ell_\alpha + \ell'_\alpha}{2} \quad (I.27)$$

Par ailleurs

$$2 J \sum_\alpha \cos \ell_\alpha = 0 \quad (I.28)$$

est la définition de la surface de Fermi de la bande à demi pleine. $I_{\ell, \ell'}^v$ s'annule donc sur la surface de Fermi. Par contre, dans le cas des modes de cisaillement, il ne s'annule généralement pas.

DEFORMATIONS DE COURTE LONGUEUR D'ONDE

Un traitement R P A dans la limite de courte longueur d'onde n'est justifié que si $V^s P_s$ demeure grand par rapport à l'unité, pour s correspondant. C'est ce qui se produit pour la bande à demi pleine dans le cas unidimensionnel. On a P_s grand pour $|s| \approx 2\ell_F^0$. Une situation analogue peut se présenter lorsque la surface de Fermi du réseau pluridimensionnel contient des régions de courbature anormalement faible.

De fortes valeurs de P_s ne sont pas nécessairement accompagnées de fortes valeurs de Q_s^v . Ainsi l'éq. (I.25) du cas unidimensionnel est symétrique en ℓ_F^0 et $s/2$.



FIG : 9

Mode $|s| = \pi$ d'une chaîne linéaire
 ——— petite intégrale de recouvrement
 === grande "

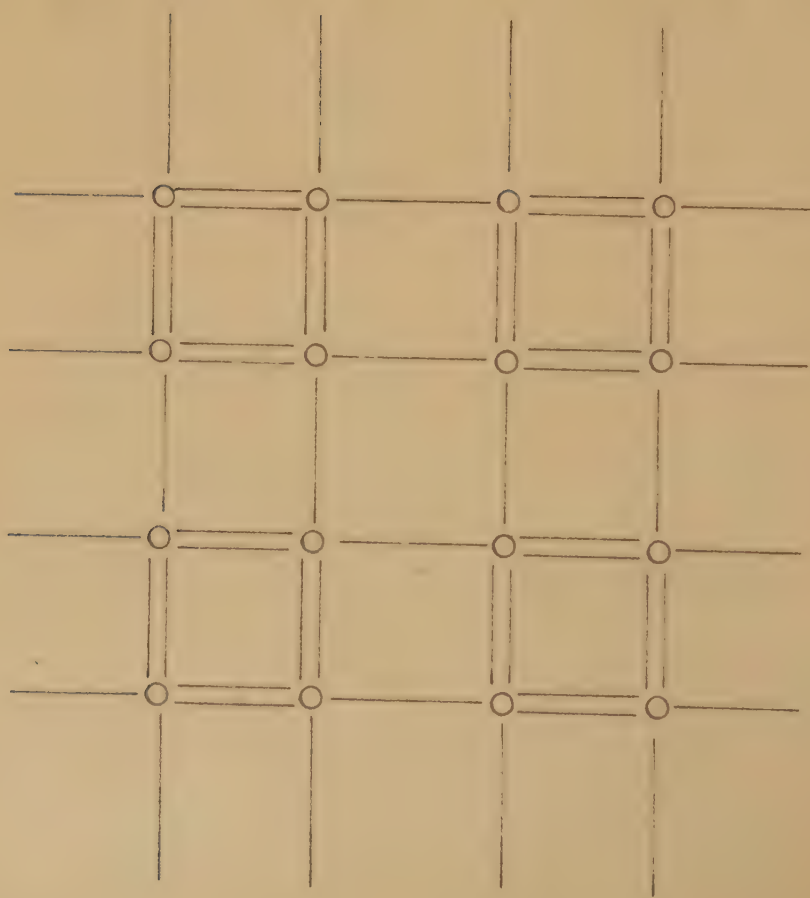


FIG : 10

Mode $[\pi, \pi]$ longitudinal du réseau carré

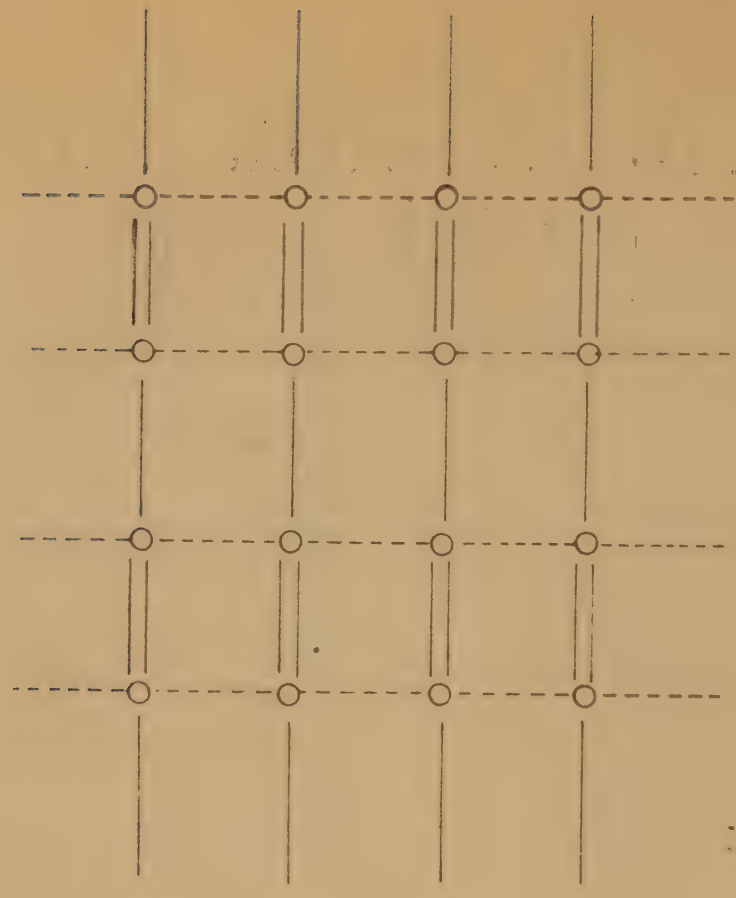


FIG : 11

Mode $[0, \pi]$ longitudinal du réseau carré

----- Intégrale de recouvrement inchangée

Pour $|s| = \pi$ et ℓ_F^0 arbitraire ⁽²³⁾ Q_s s'annule. la chaîne déformée pour le mode $|s| = \pi$ est illustrée par la fig. (9). Chaque atome est lié à ses voisins par une grande et une petite intégrale de recouvrement. De ce point de vue, tous les sites sont équivalents, et $\delta\rho_j = 0$. La R P A ne brise pas la symétrie de la figure (9). Le résultat, déjà connu sous une forme quelque peu différente, peut être généralisé ⁽²³⁾ au cas pluridimensionnel, (cf. figures (10) et (11)).

La solution R P A étant continue en longueur d'onde, les résultats obtenus dans la limite de courte longueur d'onde peuvent être utilisés à des fins d'extrapolation vers des longueurs d'onde intermédiaires (supérieures à celle de l'anomalie de Kohn).

ANOMALIE DE KOHN

On constate enfin dans le cas unidimensionnel que P_s et Q_s présentent chacun une divergence pour la condition de Kohn, mais que ces divergences s'éliminent dans $\bar{g}_{\ell_s}$. En effet, la condition de Kohn entraîne

$$2\pi (T_s - L_s) \sin \frac{s}{2} = 2 \text{Log} | \cos \ell_F^0 | \quad . \quad (I.29)$$

L'interaction entre les charges $\delta\rho_j$ joue à l'encontre des déplacements de charges et diminue, d'une quantité finie, le couplage de Mitra au mode correspondant à l'anomalie de Kohn.

CONCLUSION

Dans cette section nous avons vu que l'onde de charge diminue en général, le couplage qui provient du potentiel de l'atome rigide. Mais il existe certaines déformations et occupations de bande pour lesquelles le couplage est peu modifié par la correction selfconsistante. La discussion est limitée aux cristaux cubiques et à la réponse linéaire R P A ; l'onde de charge n'apparaît pas pour

- a) les modes de cisaillement de grande longueur d'onde;
- b) les modes de compression hydrostatique, lorsque la bande est approximativement à demi-pleine;
- c) les modes de courte longueur d'onde qui génèrent les réseaux des intégrales de recouvrement, dont les sites sont équivalents;
- d) le mode de cisaillement $[110]$ du réseau cubique simple, de longueur d'onde arbitraire, s'il s'agit d'une bande s .
- e) le mode longitudinal $[11]$ du réseau carré simple, de longueur d'onde arbitraire, s'il s'agit d'une bande s à demi-pleine.

La théorie est conceptuellement différente de celle des électrons presque libres, et donne aussi des résultats qualitativement différents. Les modes de cisaillement sont en général fortement couplés aux électrons d, souvent plus fortement que les modes hydrostatiques. La situation est inverse dans la limite des électrons presque libres.

L'argument basé sur l'expansion du niveau de Fermi en fonction de déformations, et qui conduit aux résultats (a, b), peut être facilement étendu aux symétries plus basses que la symétrie cubique. La généralisation des résultats (c, d, e) aux réseaux et bandes arbitraires, ainsi que l'examen des modes arbitraires demandent des calculs numériques poussés. Il faut déduire du modèle de bandes le couplage électron-phonon de Mitra, puis calculer le couplage selfconsistant. Une telle étude mériterait d'être faite pour des situations géométriques plus compliquées.

CHAPITRE II

FREQUENCES DES PHONONS

II - 1. INTRODUCTION

Les fortes anomalies élastiques, ou même les instabilités du réseau, se produisent lorsque la contribution négative de la bande d aux fréquences ω_{sv} des phonons est du même ordre de grandeur que les fréquences non renormalisées ω_{sv}^0 . Ce chapitre est consacré à la formulation générale de la renormalisation de ω_{sv}^0 et à son application aux composés A_3B dans une étude de leur instabilité par cisaillement périodique.

La renormalisation des fréquences ω_{sv}^0 de phonons sera obtenue en utilisant l'hamiltonien linéarisé décrit au chapitre précédent. Deux méthodes d'approche sont possibles. En effet, on peut partir de l'hamiltonien en seconde quantification, avec le couplage électron-phonon (I.21) et des interactions électroniques coulombiennes, ou plus simplement, de l'hamiltonien selfconsistant à un électron $K + V_{BS} + V_{BS}^{(2)} + \delta U_j$. La première approche est particulièrement puissante pour des problèmes à N corps, que nous n'aborderons pas, comme l'étude des instabilités simultanées, supraconductrice et élastique (36, 37). Dans le cadre de la théorie selfconsistante à un électron, il suffira donc d'utiliser la seconde approche.

On attribue trois rôles au potentiel linéarisé, en considérant l'énergie de déformation au premier et second ordre en déformation lors d'une déformation homogène, et au second ordre lors d'une déformation périodique :

a) Le terme linéaire dû à V_{BS} est, à l'équilibre, compensé par les autres contributions linéaires à l'énergie de déformation. Les paramètres du réseau sont ainsi déterminés (12, 19).

b) V_{BS} contribue à la constance élastique de la déformation homogène lorsqu'il fait varier⁽¹⁹⁾ $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$. L'effet peut être appréciable lorsque le niveau de Fermi se trouve à proximité des singularités de Van Hove dégénérées^(10,19).

c) Quand la déformation est périodique, $V_{BS} + \delta U_j$ engendre (22, 23) une variation linéaire en déformation de $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$ et de $\langle a_j^+ a_j \rangle$. La contribution correspondante à l'énergie de déformation peut être calculée par la théorie de perturbation au second ordre, en sommant sur les états ℓ occupés.

L'argument de Born - Oppenheimer montre que le terme énergétique au second ordre contribue à la renormalisation des fréquences de phonons, au même titre que d'autres termes qui donnent la fréquence ω_{sv}^0 . Le terme que nous considérons est petit par rapport à quelques termes de ω_{sv}^0 pris isolément. Il peut cependant être de l'ordre de ω_{sv}^0 , du fait des compensations qui se produisent dans ω_{sv}^0 (cf. § I.3). De plus, il contient l'anomalie de Kohn.

L'anomalie de Kohn résulte de la dégénérescence du spectre électronique E_ℓ et de la singularité de la distribution de Fermi. Le dénominateur $E_\ell - E_{\ell+s}$ apparaît dans l'expression perturbative de l'énergie de déformation. Lorsqu'il s'annule pour les seuls états occupés près de la surface de Fermi, l'énergie de déformation dépend fortement de s . En effet, lorsque s varie, la singularité de l'intégrant traverse la borne d'intégration. La singularité de la distribution de Fermi, et par conséquent l'anomalie de Kohn, s'effacent à haute température.

On supposera que ω_{sv}^0 est une fonction lentement variable de s , au moins au voisinage de l'anomalie de Kohn. Cette hypothèse est parfois vérifiable expérimentalement par des mesures du spectre de phonons en fonction de la température. Elle est justifiée par le fait que ω_{sv}^0 est généralement déterminée par les forces à courte portée. Une complication pourrait résulter de l'anomalie de Kohn de la bande large mais les anomalies de Kohn de bandes différentes ne se recouvrent qu'exceptionnellement.

Nous avons vu au § I.3. que l'hamiltonien effectif linéarisé n'est pas strictement suffisant pour l'étude de la renormalisation des phonons : il faut tenir compte de la contribution de $V_{BS}^{(2)}$ à l'énergie de déformation. Cette contribution est "continue" entre la déformation homogène et les déformations de grande longueur d'onde. Pour les deux types de déformations (la partie de) $V_{BS}^{(2)}$ qui contribue à l'énergie de déformation ne dépend pas de j . Pour la première, le (carré du) déplacement relatif des voisins ne dépend pas de j ; pour la seconde seule la moyenne spatiale du carré du déplacement relatif peut intervenir. D'autre part on somme $\langle \ell | V_{BS}^{(2)} | \ell \rangle$ sur l'ensemble des états ℓ non perturbés. Ainsi, la seule différence dans les deux cas est éventuellement la valeur (moyenne) de carré du déplacement, les constantes élastiques étant les mêmes.

Les termes énergétiques dus à $V_{BS}^{(2)}$ ne présentent pas d'anomalie de Kohn car ils sont en effet, lentement variables avec s . Nous les avons étudiés de façon assez détaillée dans la ref. (19). Ici, sauf spécification, ils seront inclus dans la définition de ω_{sv}^0 .

L'anomalie de Kohn dans une chaîne linéaire sera étudiée dans les deux premiers paragraphes de ce chapitre. Les résultats seront appliqués aux composés A_3B dans le dernier paragraphe. La théorie de ce chapitre est selfconsistante sauf dans le § 3.

II - 2. CHAÎNE LINEAIRE A 0°K.

L'exemple simple d'une chaîne linéaire permet d'illustrer quelques caractéristiques générales du comportement d'un système de couplage fort, soumis à une déformation.

La distance interatomique dans la chaîne est modifiée par la déformation homogène statique, de a_0 à $a_0 (1 + \epsilon)$. Le déplacement atomique correspondant s'écrit :

$$u_j^H = a_0 \epsilon (j - j_0) \quad .$$

Il s'en suit que le déplacement relatif $v_{\delta\alpha}^H$ donné par l'équation (I.10) ne dépend pas de j

$$v_{\delta\alpha}^H = a_0 \epsilon \delta_\alpha \quad .$$

On constate qu'effectivement le potentiel V_{BS}^H de l'équation (I.20) ne dépend que de $\frac{\partial}{\partial j}$. Les états $e^{i\lambda j}$ diagonalisent K et V_{BS}^H simultanément.

La variation de l'énergie de bande qui résulte de V_{BS}^H , est, dans le cas unidimensionnel, au premier ordre en ϵ :

$$\begin{aligned} \Delta E^d &= 4 \sum_{\ell=0}^{\ell_F^0} \langle \ell | V_{BS}^H | \ell \rangle = - q_0 J \int_{\delta_\alpha} \frac{a_{\delta_\alpha} \cdot v_{\delta_\alpha}^H}{a_0} \langle a_j^+ a_{j+\delta_\alpha} \rangle \\ &= - \left[\frac{4}{\pi} a_0 q_0 J \sin \ell_F^0 \right] \epsilon \quad , \quad (II.2) \end{aligned}$$

où ℓ_F^0 est donné par l'équation (I.26) .

Le terme quadratique en ϵ n'apparaît pas car $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$ ne varie pas avec la déformation homogène. Ceci est particulier au système unidimensionnel : le cisaillement du réseau cubique simple qui fait varier linéairement les intégrales de recouvrement de la bande s, fait également varier $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$ linéairement en déformation⁽¹⁹⁾.

Si a_0 est la distance d'équilibre de la chaîne, ce terme doit être exactement compensé par un terme linéaire $b^0 \epsilon$ qui provient de contributions autres que celles de la bande d^(12, 19). Par conséquent

$$b^0(a_0) + b^d(a_0) = 0, \quad \text{où} \quad b^d(a_0) = -\frac{4}{\pi} a_0 q_0 J \sin \frac{\ell_F^0}{\pi}. \quad (\text{II.3})$$

Cette équation doit être considérée comme déterminant a_0 , distance d'équilibre par rapport à la déformation homogène, à 0°K.

Le terme quadratique en $v_{j\delta}$ dans le potentiel effectif, s'obtient à partir des équations (I.9) et (I.11)

$$V_{BS}^{(2)} = \frac{q_0 \bar{q}_0}{2} J \left\{ \left[v_{j\delta}^2 + v_j^2 - \delta \right] \cos(-i \frac{\partial}{\partial j}) + i \left[v_{j\delta}^2 - v_j^2 - \delta \right] \sin(-i \frac{\partial}{\partial j}) \right\}. \quad (\text{II.4})$$

$q_0 \bar{q}_0 J$ est la deuxième dérivée par rapport à la distance interatomique, de l'intégrale de recouvrement J . En tenant compte de $V_{BS}^{(2)}$, l'équation (II.2) au deuxième ordre en ϵ , devient

$$\Delta E^d = (a q_0 \epsilon - \frac{a^2 q_0 \bar{q}_0}{2} \epsilon^2) E_c^d, \quad (\text{II.5.a})$$

$$\text{où} \quad E_c^d = -\frac{4}{\pi} J \sin \frac{\ell_F^0}{\pi}.$$

E_c^d est la contribution des électrons d à l'énergie de cohésion. Dans une déformation homogène, la constante élastique est

$$C_H = C^0 + C_H^d \quad (\text{II.5.b})$$

$$\text{avec} \quad C_H^d = -a_0^2 q_0 \bar{q}_0 E_c^d$$

DEFORMATION PERIODIQUE - CALCUL NON SELFCONSISTANT

Dans une déformation périodique $u_j^s = u_s e^{isj} + c.c$, le terme linéaire en u_j^s , V_{BS}^s , contribue à la variation de l'énergie au second ordre en déformation. Dans le calcul non selfconsistant, il suffit de calculer le changement d'énergie au second ordre en V_{BS}

$$\Delta E_{(12)}^d = 2 \sum_{loc \pm} \frac{\langle \ell | V_{BS}^s | \ell \pm s \rangle \langle \ell \pm s | V_{BS}^s | \ell \rangle}{E_\ell - E_{\ell \pm s}} = 4 C^d(s) \sin^2 \frac{s}{2} \frac{|u_s|^2}{a_o^2} \quad , \quad (II.6)$$

$$\text{où} \quad 4 C^d(s) = 16 a_o^2 q_o^2 J L_s + 4 a_o^2 q_o^2 E_c^d \quad ,$$

où L_s est donné par l'équation (I.25). Le facteur numérique devant $C^d(s)$ est choisi de sorte qu'on ait dans la limite de grande longueur d'onde

$$\Delta E_{(12)}^d \approx \frac{C^d(s \rightarrow 0)}{2} \frac{1}{\epsilon_s^2} \quad , \quad (II.7)$$

$$\frac{1}{\epsilon_s^2} = \frac{1}{Na_o^2} \sum_j \left(\frac{\partial u_j^s}{\partial j} \right)^2 \quad .$$

D'autre part $V_{BS}^{(2)}$ contribue à l'énergie de déformation, par la théorie de perturbation au premier ordre :

$$\Delta E_{(21)}^d = 2 \sum_{loc} \langle \ell | V_{BS}^{(2)} | \ell \rangle = 4 C_H^d \sin^2 \frac{s}{2} \frac{|u_s|^2}{a_o^2} \quad (II.8)$$

En comparant l'équation (II.8) à l'équation (II.6), et l'équation (II.7) à la définition de C^o , nous trouvons la constante élastique totale

$$C(s) = C^o(s) + C_H^d + C^d(s) \quad (II.9)$$

valable quelque soit s . Cette équation suppose que $M \omega_s^{o2} a_o^2 = 4 C^o \sin^2 \frac{s}{2}$. Par conséquent C^o est généralement une fonction de s qui tend vers une valeur finie quand $s \rightarrow 0$.

Nous retrouvons ⁽³⁹⁾ dans l'équation (II.9) l'instabilité d'une chaîne linéaire par rapport aux modes $|s| \approx 2\ell_F^0$ ou $|s| \approx 2\pi - 2\ell_F^0$, suivant que la bande est moins ou plus qu'à demi pleine. La constante élastique (II.6) est infiniment négative pour le mode de Kohn* ainsi que le montre l'équation (I.25).

Dans la limite de grande longueur d'onde $L_s \approx \frac{1}{\pi \sin \ell_F^0}$, et $C^d(s \rightarrow 0)$ de

la chaîne équidistante ne s'annule pas; elle représente la discontinuité entre la constante élastique de la déformation homogène et celle de la grande longueur d'onde. Ce résultat n'est selfconsistant que pour une bande à demi pleine, mais alors $C^d(s \rightarrow 0) = 0$ et il n'y a pas de discontinuité. Pour tout autre remplissage la discontinuité apparaît car la déformation périodique, (contrairement à la déformation homogène,) fait varier $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$. En effet, elle seule brise l'invariance par translation d'un site à l'autre, de $K + V_{BS}$. On rappelle qu'une limite supérieure est imposée à sa longueur d'onde par les conditions de Born- von Kármán.

La contribution de $V_{BS}^{(2)}$ n'est pas concernée par ce raisonnement. La constante élastique C_H^d peut aussi bien être calculée à partir de la déformation homogène (équation (II.5)) que d'une déformation périodique (équation (II.8)), puisque dans les deux cas elle est reliée à la valeur non perturbée de $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$.

* Le traitement séparé des instabilités des différents modes qui forment le système complet de déformation, n'est justifié que dans l'approximation harmonique que nous considérons. Ainsi le potentiel $V_{BS}^{(2)}$ de l'équation (II.4) n'est pas séparable en une somme de potentiels correspondant chacun à un mode fondamental. Le mode homogène se trouve donc couplé aux modes périodiques.

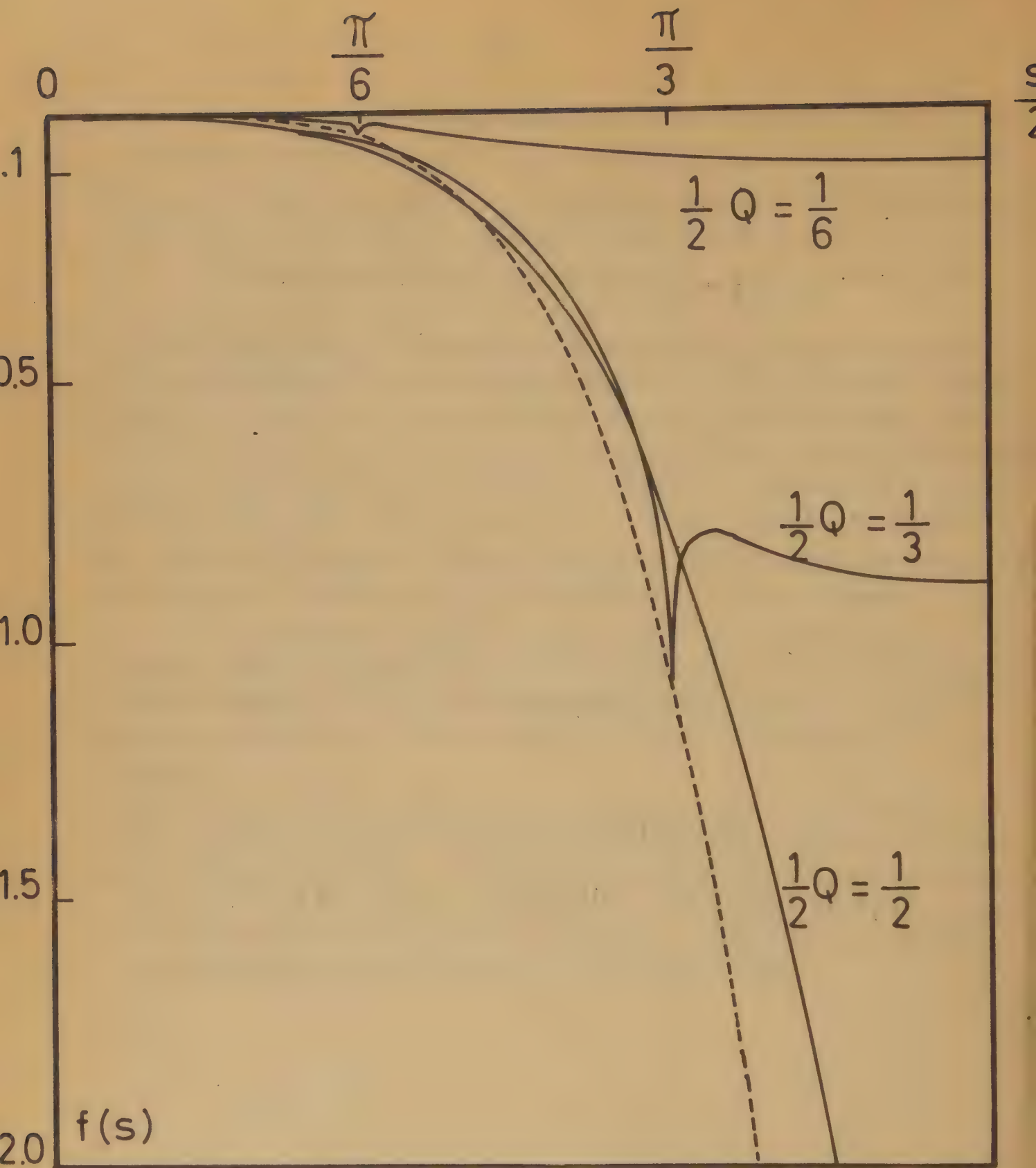


FIG : 12

$$f(s) = 2\pi \sin \frac{s}{2} \left[\frac{\tau_s^2 - L_s^2}{L_s} + \frac{1}{\pi} \sin \ell_p^0 \right]$$

CALCUL SELFCONSISTANT

La contribution de δU_j à l'énergie de déformation ne s'annule que pour une occupation de la bande à demi pleine. Dans le cas général où $\delta U_j \neq 0$, la procédure du calcul de la contribution de $V_{BS} + \delta U_j$ est similaire à celle de l'équation (II.6) à condition de ne pas compter deux fois l'énergie d'interaction d'un électron avec la charge $\delta \rho_j$. On remplace donc V_{BS}^{sv} par $V_{BS}^{sv} + \delta U_j^{sv}$ dans les deux éléments de matrice de l'équation (II.6), et on intègre sur les états occupés. Il faut soustraire la quantité $\frac{1}{2} \sum_j \delta U_j^{sv} \delta \rho_j^{sv}$ du résultat de l'intégration pour obtenir l'expression selfconsistante ⁽²³⁾ de la constante élastique

$$4 C_{sc}^d(s) = 16 a_o^2 q_o^2 J \left[\frac{L_s^2 - T_s^2}{L_s} + \frac{J T_s^2}{(J - V_s^s L_s) L_s} \right] + 4 a_o^2 q_o^2 E_c^d, \quad (II.10)$$

qui remplace l'équation (I.6). On remarque que $C_{sc}^d(s)$, comme $\bar{g}_{\ell s}$, s'exprime à l'aide des quantités Q_s et P_s déjà discutées. La quantité $[L_s^2 - T_s^2] / L_s$ qui contient la singularité de Kohn, est représentée par la figure (12) pour différentes occupations. La parenthèse de l'éq. (II.10) se réduit pour le mode de Kohn à

$$\left[- \frac{2 \log |\cos \ell_F^o|}{\pi \sin \ell_F^o} - \frac{J}{V^s(\text{Kohn})} \right], \text{ à l'aide de l'éq. (I.29).}$$

L'instabilité de Kohn persiste au voisinage de la bande à demi pleine $\ell_F^o \approx \frac{\pi}{2}$ car l'onde de charge apparaît peu. La figure (12) donne approximativement la valeur de la constante élastique, à l'anomalie de Kohn. On rappelle que dans cette limite on a trouvé que $C^d(s \rightarrow 0) = 0$.

Lorsque ℓ_F^o est petit (ou de l'ordre de π) l'onde de charge entraînée par la déformation de grande longueur d'onde n'est limitée que par l'interaction coulombienne. V_{BS}^{sv} et δU_j^{sv} sont comparables, mais de signes opposés. Dans cette limite on a $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle \approx \langle a_j^+ a_j \rangle$; par conséquent même $\langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle$ varie faiblement avec la déformation. L'anomalie de Kohn est donc très atténuée, de même que la discontinuité entre la constante élastique homogène et de grande longueur d'onde. Dans la limite $|s| \ll 2\ell_F^o \ll \pi$ le premier terme s'annule tandis que le second vaut

$\frac{J}{V^s}$. Il s'annule donc pour une interaction coulombienne. Le terme régulier qui reste dans l'équation (II.10) est directement relié à la dépendance de $g_{\ell s}$ avec ℓ . C'est ce petit terme qui détermine la discontinuité de la constante élastique.

On peut résumer ces résultats en disant que les modes de Kohn entraînent $\delta \langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle \approx \delta \langle a_j^+ a_j \rangle$ et $V_{BS} \approx -\delta U_j$ lorsque la bande est presque vide ou presque pleine, et $\delta \langle a_{j+\delta}^+ a_j \rangle \gg \delta \langle a_j^+ a_j \rangle$ et $V_{BS} \gg \delta U_j$ lorsqu'elle est à demi pleine. Cette différence explique que la renormalisation des modes de Kohn est qualitativement différente dans les deux limites.

CAS PLURIDIMENSIONNEL

Les équations ci-dessus se généralisent ⁽²³⁾ au cas pluridimensionnel en ajoutant l'indice v aux expressions obtenues, et en considérant les indices ℓ et s comme pluridimensionnels. Ainsi trouve-t-on la fréquence ω_{sv} renormalisée des phonons

$$\omega_{sv}^2 = \omega_{sv}^{o2} + \omega_{H,sv}^{d2} + 2 \omega_{sv}^o \pi_s^v,$$

qui est selfconsistante, et généralise l'équation (II.9).

La quantité $2 \omega_{sv}^o \pi_s^v$ qui correspond à $C_{sc}^d(s)$ de l'équation (II.10), est donnée par l'équation

$$\pi_s^v = \pi_s^{ov} - N \frac{V^s Q_s^{v2}}{1 + V^s P_s}.$$

π_s^{ov} correspond à $C^d(s)$ non selfconsistant de l'équation (II.6),

$$\pi_s^{ov} = 4 \sum_{loc} \frac{|g_{\ell s}^v|^2}{E_\ell - E_{\ell+s}} \quad \pi_s^{ov} = 4 \sum_{loc} \frac{|g_{\ell s}^v|^2}{E_\ell - E_{\ell+s}}.$$

π_s^v inclut la correction de selfconsistance qui est donnée par les quantités P_s et Q_s^v , discutées au chapitre précédent.

Labbé a considéré ⁽²⁷⁾ l'énergie non selfconsistante π_s^{ov} .

A trois dimensions l'anomalie de Kohn n'est généralement pas critique même dans un calcul non selfconsistant analogue à celui de l'équation (II.6). Pour qu'elle soit critique il faut ⁽²⁷⁾ que la surface de Fermi ait une courbure pathologiquement faible, et que l'onde de charge ne s'oppose pas à l'instabilité. Ceci est exceptionnel.

Les composés V_3Si , Nb_3Sn forment une de ces exceptions notables (qui sera du reste discutée au § II.4). La transition métal-isolant dans $V O_2$ est aussi attribuée, par certains auteurs ⁽⁴⁰⁾, à l'instabilité de Kohn qui produit un gap au niveau de Fermi. Il en va de même avec la structure alternée des polyènes ^(26, 41, 42) dont la bande étroite est à demi pleine.

L'instabilité des modes près de l'anomalie de Kohn est assez analogue à la formation du polaron lié de Holstein ⁽⁴³⁾. Notre traitement mathématique dans la limite de grande longueur d'onde ^{est} analogue à celui de Holstein. La différence fondamentale repose sur l'origine du couplage électron-phonon.

II - 3. CHAÎNE LINEAIRE A LA TEMPERATURE FINIE

Dans la section précédente nous avons vu que l'anomalie de Kohn, et plus généralement la renormalisation des fréquences ω_s^0 , peut être réduite par l'onde de densité de charge lorsque cette onde fait apparaître des forces à longue portée.

La réduction de la renormalisation peut aussi résulter d'une élévation de la température. Quand il se produit une telle élévation, la discontinuité de la distribution de Fermi se perd progressivement, de même que son image dans le spectre des phonons qui est précisément l'anomalie de Kohn.

On étudie cet effet en omettant le potentiel de selfconsistance δU_j . Pour une chaîne isolée et une bande étroite presque pleine ou presque vide, ceci n'est jamais strictement justifié. Cependant, les résultats de ce calcul non selfconsistant peuvent être appliqués, sous certaines conditions que nous préciserons au paragraphe suivant, à un système de chaînes linéaires.

Dans le cadre du calcul non selfconsistant et de l'approximation adiabatique, on généralise l'équation (II.6) à la température finie en remplaçant la distribution de Fermi à 0°K par celle à ^{la} température finie

$$C^d(s, T) = \frac{2 a_o^2}{|u_s|^2 \sin^2 \frac{s}{2}} \sum_{l, \pm} \frac{\langle l | V_{BS}^s | l \pm s \rangle \langle l \pm s | V_{BS}^s | l \rangle}{E_l - E_{l \pm s}} f_l \quad , \quad (II.11)$$

où $f_l = \left[1 + \exp \left(\frac{E_l - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1}$ est la distribution de Fermi.

En présence d'un mode Born-von Kármán, la position du niveau de Fermi ne varie pas au premier ordre en déformation. Ainsi le déplacement du niveau de Fermi ne contribue pas à l'énergie de déformation (au deuxième ordre en déformation) qui résulte du potentiel linéarisé V_{BS}^S . L'équation (II.11) utilise donc la position du niveau de Fermi du réseau non déformé.

La discussion de cette équation présente quelques difficultés du fait de la dépendance du niveau de Fermi avec la température. $E_F(T)$ est donné par l'équation

$$Q = 2 \sum_{\ell} f_{\ell} \quad . \quad (II.12)$$

Lorsque la bande est presque vide ou presque pleine le niveau de Fermi à 0°K se trouve près de la singularité dans la densité d'états, et sa position varie fortement avec la température. Pour déterminer $C^d(s, T)$ il faut donc résoudre le système de deux équations intégrales (II.11) et (II.12).

Le spectre électronique E_{ℓ} peut être décrit avec l'approximation de la masse effective lorsque Q est petit. Alors l'équation (II.12) s'écrit, en termes de variables réduites,

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q}{4 B (2k_B T)^{1/2}} &= K(\eta) \quad , \\ K(\eta) &= \int_0^{\infty} dx [1 + e^{2(x^2 + \eta)}]^{-1} \quad , \end{aligned} \right\} \quad (II.13)$$

$$\left. \begin{aligned} B &= [2 \pi |J|]^{-1/2} \quad , \\ \eta(T) &= \frac{2J - E_F}{2 k_B T} \quad . \end{aligned} \right\} \quad (II.14)$$

Le calcul à la machine de l'intégrale K donne T en fonction de η . L'équation (II.14) permet de déterminer la position du niveau de Fermi à partir de η et de T . $E_F(T)$ est représenté par la figure (13) qui utilise les variables réduites.

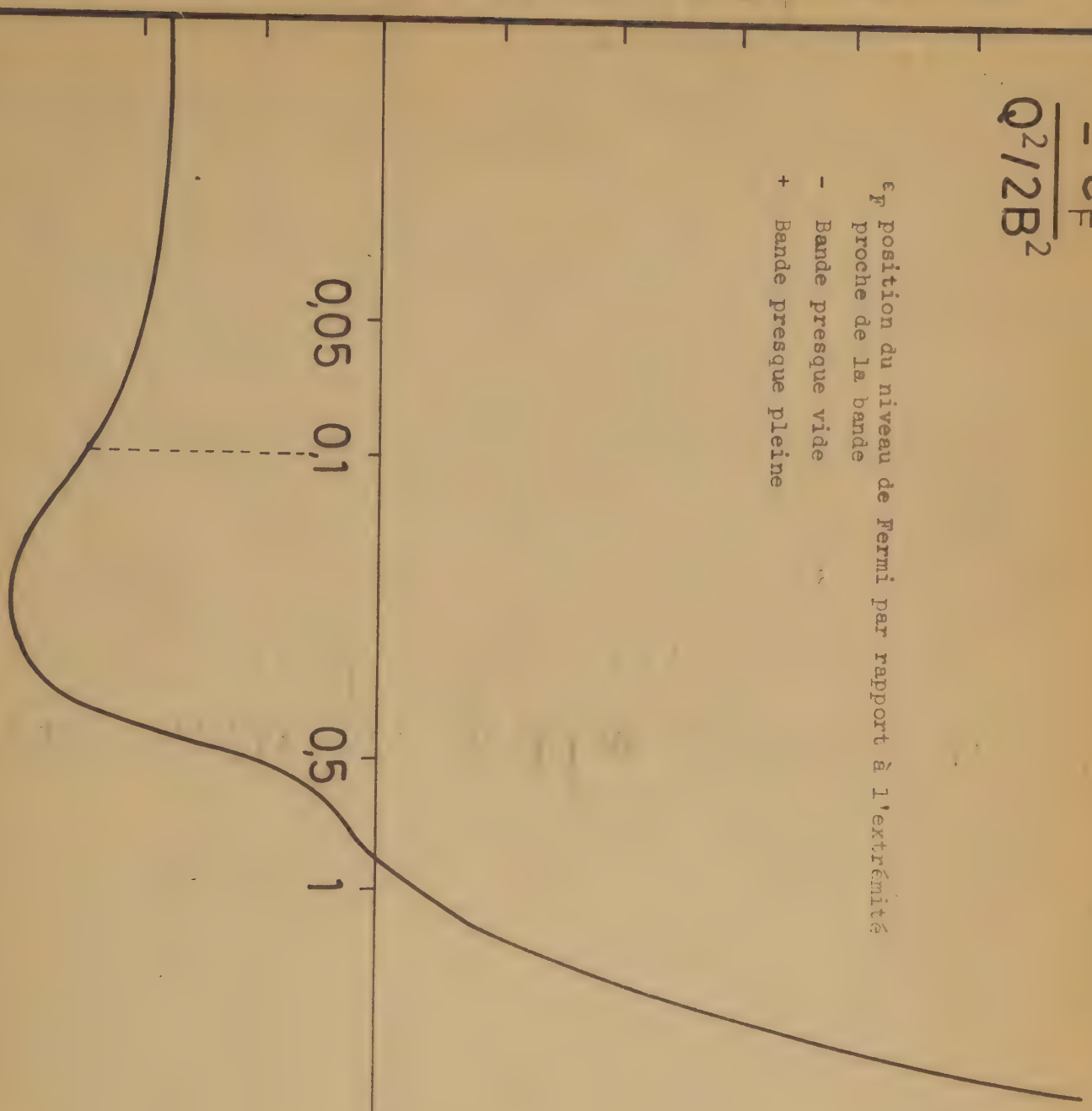
Lorsque la température excède celle de Fermi $K_B T_F^0 = \frac{1}{16} \frac{Q^2}{B^2}$ le niveau de Fermi

se met en mouvement, et pour $k_B T_F^0 = 0.8 \frac{Q^2}{B^2}$ il quitte la bande; pour une basse température (Q est petit) on se trouve en présence d'un système électronique non dégénéré, dans la région du développement en T_F^0/T .

$$\frac{\pm \epsilon_F}{Q^2/2B^2}$$

ϵ_F position du niveau de Fermi par rapport à l'extrémité
 proche de la bande
 - Bande presque vide
 + Bande presque pleine

1
 0,8
 0,6
 0,4
 0,2
 0
 -0,11
 -0,13



0,05 0,1

0,5 1

$\frac{4B^2k_B T}{Q^2}$
 5 10

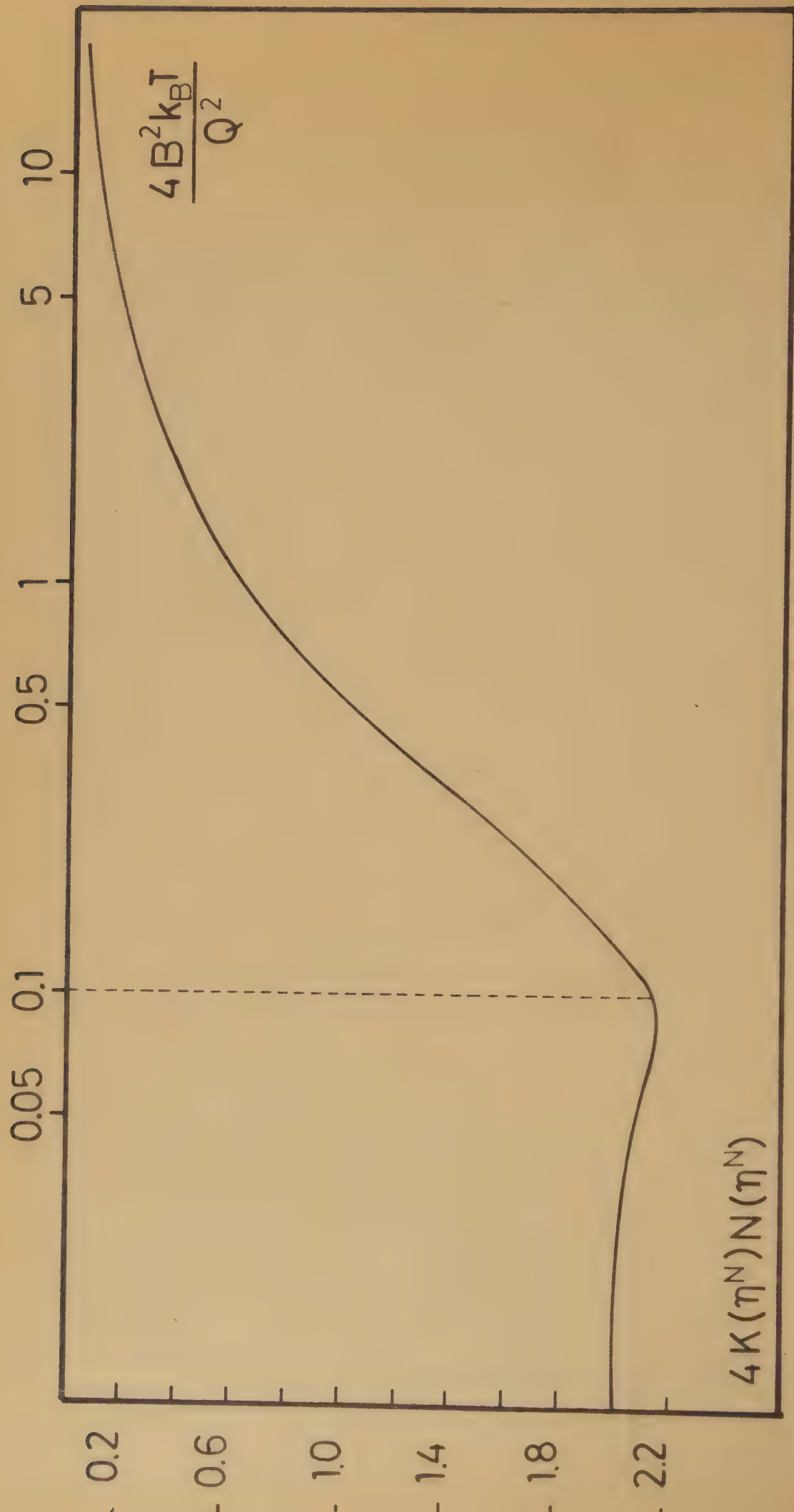


FIG: 14

Contribution des électrons d à la constante élastique de grande longueur d'onde

Il reste à faire une étude du système (II.11) et (II.12) pour tout s, Q, T . L'approximation de la masse effective peut aussi être utilisée dans l'équation (II.11), pour Q petit. A $0^\circ K$ elle correspond au remplacement de $\sin k_F^0$ par k_F^0 , et de $\sin \frac{s}{2}$ par $\frac{s}{2}$, dans l'argument de Logarithme de l'équation (II.6). Un tel traitement de la singularité est correct pour s petit au voisinage de l'anomalie de Kohn. Il l'est également à la température finie.

LIMITE DE GRANDE LONGUEUR D'ONDE

Dans la limite $s \rightarrow 0$ et pour Q petit, l'équation (II.11) peut s'écrire en utilisant η de l'équation (II.14)

$$C^d(s \rightarrow 0, T) = - \frac{16 a_0^2 q_0^2 J}{Q} K(\eta) N(\eta), \quad (II.15)$$

où
$$N(\eta) = -2 \int_0^\infty dx \left[\exp(2x^2 + 2\eta) + 2 + \exp(-(2x^2 + 2\eta)) \right]^{-1}.$$

Comme $C^d(s \rightarrow 0, T)$ ne dépend de T que par l'intermédiaire de η , on le calcule numériquement en fonction de ce paramètre, que l'on élimine ensuite en utilisant l'équation (II.13). Le résultat est montré par la figure (14). L'élévation de la température diminue la renormalisation des modes de grande longueur d'onde : les déplacements de charge dans la chaîne, qui résultent de la déformation, sont diminués. Cependant, si C_H est suffisamment petite, la constante élastique totale peut s'annuler avant que le niveau de Fermi n'entre dans la bande. Si T_0 représente la température d'annulation de la constante élastique $C_H + C^d(s \rightarrow 0, T_0) = 0$, les équations (II.13) et (II.15) donnent T_0 en fonction de Q, B, C_H

$$4 \tau_0 = \frac{4k_B T_0}{B^2 V^2} = 32 N^2(\eta_0), \quad (II.16)$$

$$q = \frac{Q}{B^2 V} = -16 K(\eta_0) N(\eta_0),$$

avec
$$V = \frac{4 |J|^2 a_0^2 q_0^2}{C_H}, \quad (II.17)$$

Le résultat est montré par la figure (15). Le mode $s \rightarrow 0$ peut être instable lorsque le niveau de Fermi est au-dessous de la bande $\eta(T_0) > 0$, mais aussi lorsque ce dernier se trouve dans la bande.

ANOMALIE DE KOHN

Dans ce dernier cas l'anomalie de Kohn (qui se produit pour $|s| = 2\ell_F(T)$, où $2J \cos \ell_F(T) = E_F(T)$) existe dans le spectre des modes de cisaillement et le mode Kohn peut être instable à une température plus élevée que celle du mode $s \rightarrow 0$. Ceci est particulièrement évident pour Q et C_H grands, c'est-à-dire $q \gg 8$. Le mode $s \rightarrow 0$ n'est plus instable, même à $0^\circ K$, par contre l'instabilité de Kohn demeure présente à $0^\circ K$ (cf. l'eq. II.6).

La température d'annulation T_K de la constante élastique à l'endroit de l'anomalie de Kohn $|s| = 2\ell_F(T_K)$, est déterminée par les équations (II.11) et (II.13) écrites dans les variables réduites

$$4 \tau_K = \frac{4 k_B T_K}{B^2 V^2} = 2 L^2 (\eta_K) \quad , \quad (II.18)$$

$$q = \frac{Q}{B^2 V} = 4 K (\eta_K) L (\eta_K) \quad ,$$

où
$$L(\eta_K) = \int_0^\infty dx (x^2 + \eta)^{-1} \text{th}(x^2 + \eta) \quad .$$

COMPARAISON DE T_0 et T_K

Cette température est comparée à T_0 dans la figure (15).

Effectivement, l'instabilité de Kohn se produit à une température assez élevée même lorsque le mode de grande longueur d'onde est stable. Il existe cependant un domaine des paramètres pour lequel $T_0 > T_K$, bien que pour $\eta(T_0) = \eta(T_K) = 0$ (c'est à dire pour $q \approx 2.8$) les deux instabilités coïncident. Pour q légèrement supérieur à 2,8 le mode de grande longueur d'onde est plus instable que le mode de Kohn.

Les températures T_0 et T_K coïncident non seulement "trivialement" pour $\eta(T_0) = \eta(T_K) = 0$, c'est à dire pour $\ell_F(T_K) \approx 0$, mais aussi pour $q \approx 8$ où $\ell_F^0(T_K) \neq 0$. Ceci suggère que tous les modes entre $s \rightarrow 0$ et $|s| = 2\ell_F(T_K)$ ont une température d'instabilité semblable, ou très proche, si $q \approx 8$; il faudrait examiner cette possibilité par un calcul plus complet. Le comportement présumé du spectre de phonons près de l'instabilité est montré par la figure (16).

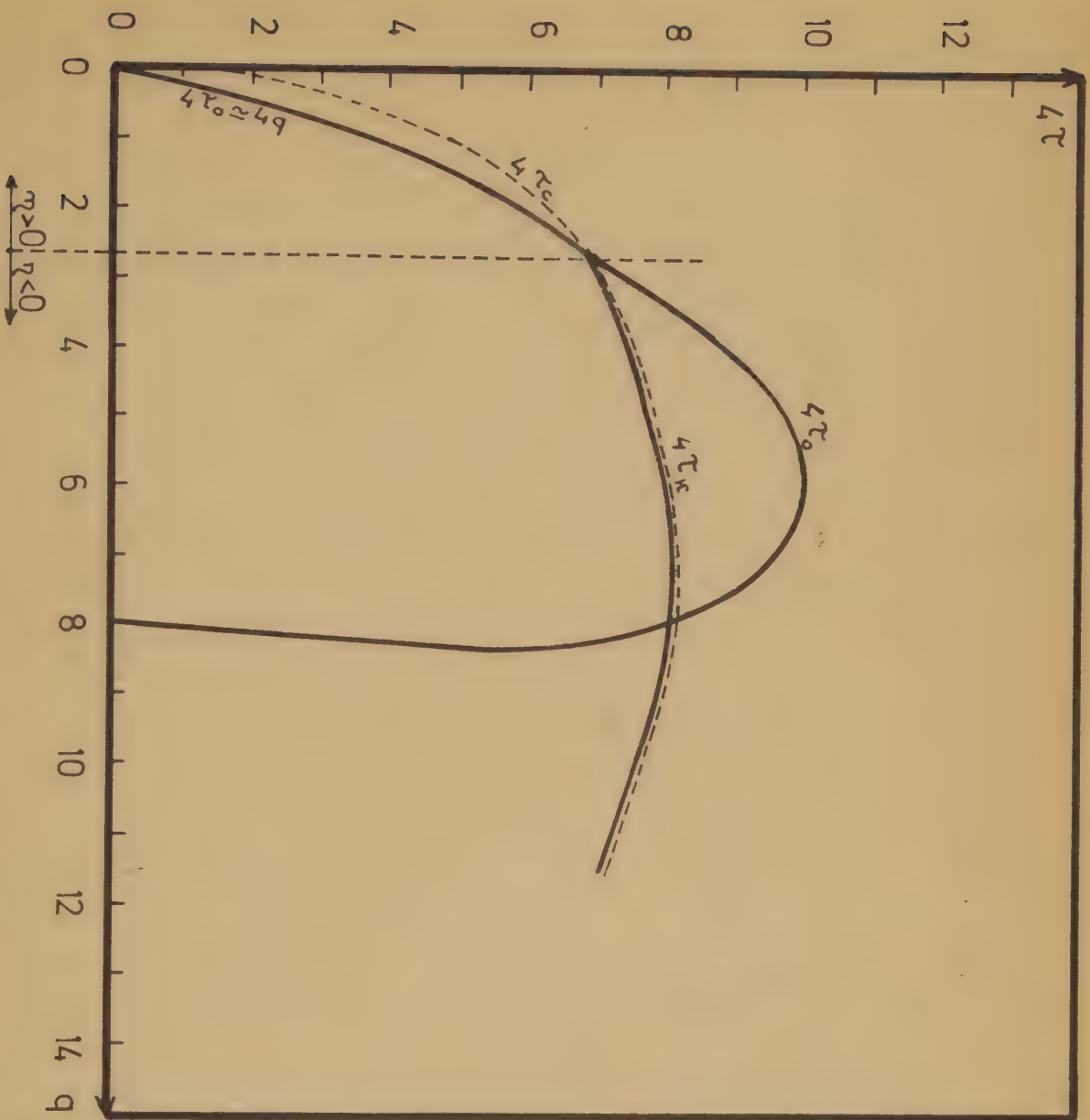


FIG: 15

τ_0 et τ_κ , températures (réduites) respectives des instabilités de Labbé-Friedel et Kohn.

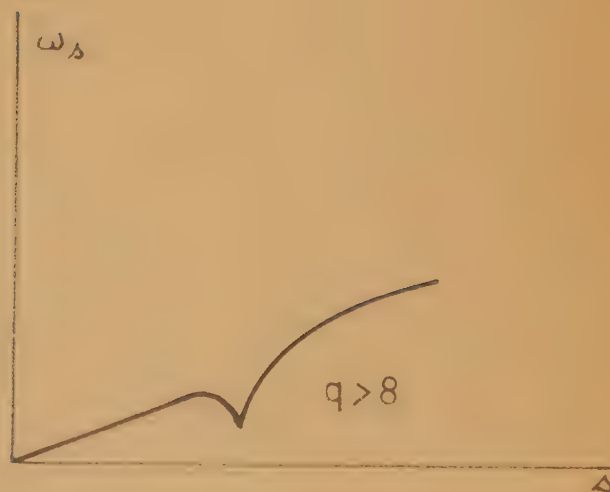
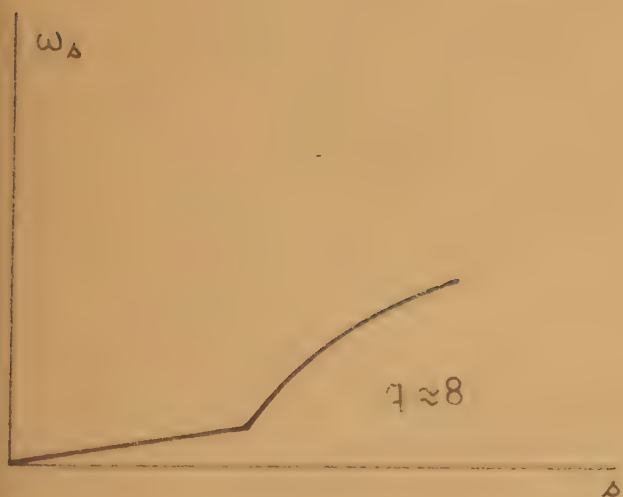
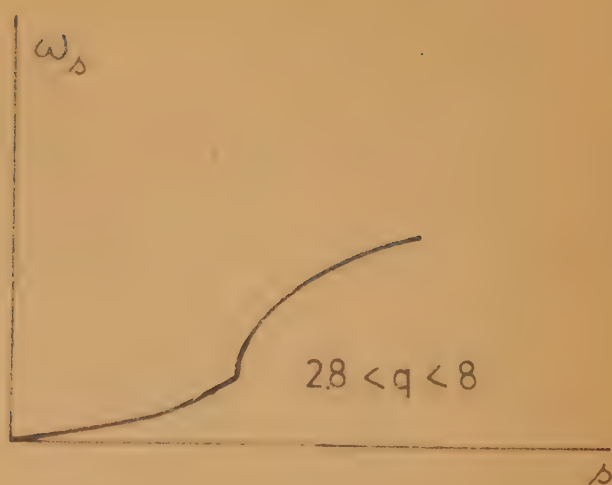
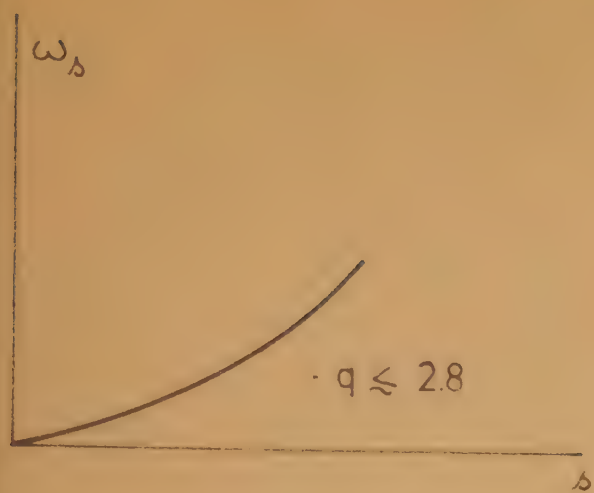
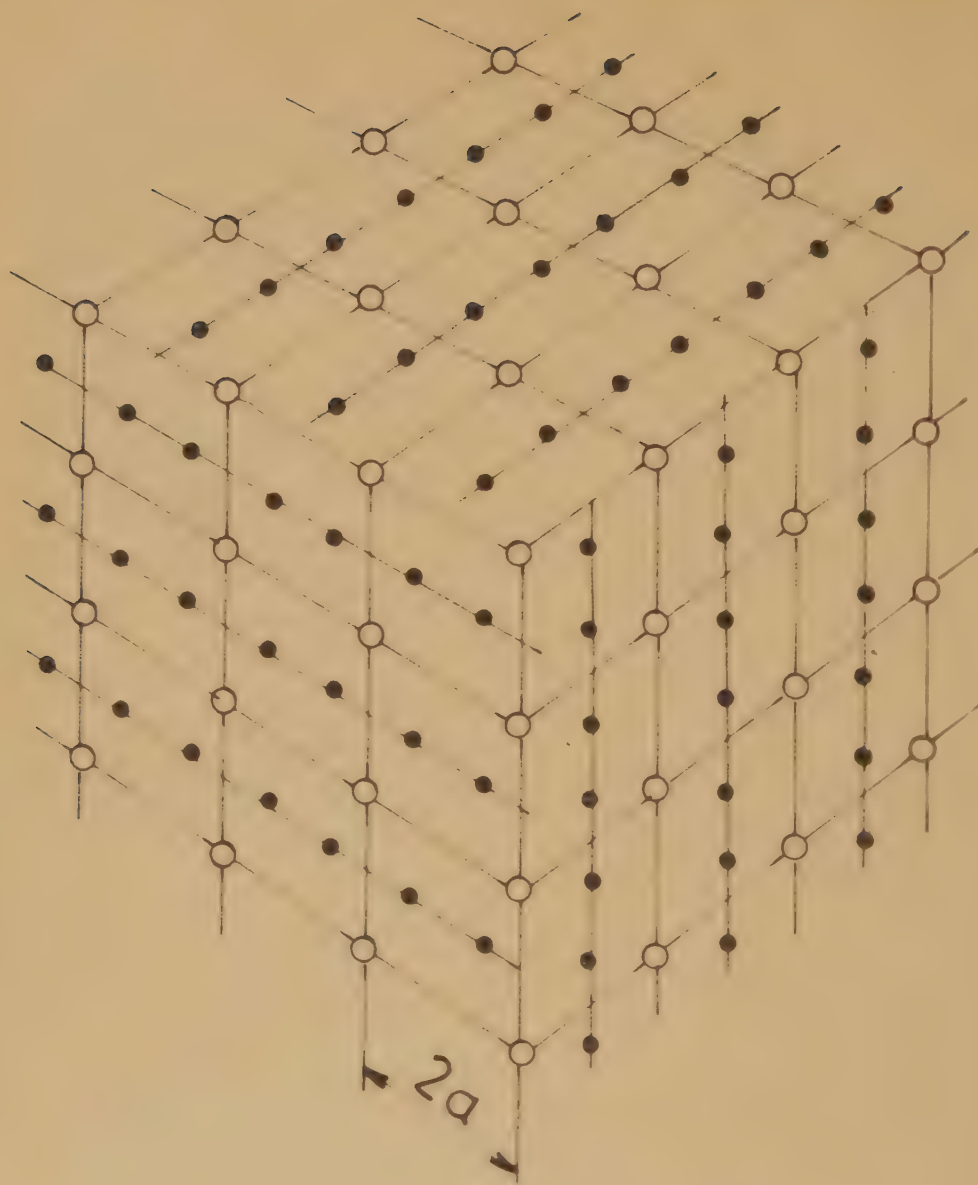


FIG : 16

Différentes formes de l'anomalie de Kohn unidimensionnelle



A15 STRUCTURE
 A_3B

● A atomes
 ○ B atomes

A partir de la figure (13) on voit que les températures pour lesquelles la position du niveau de Fermi coïncide successivement avec le bas de la bande, avec son minimum sur l'échelle des températures, et avec sa valeur à 0°K (bien qu'approximativement), s'écrivent :

$$\left(4 K_B T\right)_{1,2,3} = \frac{Q^2}{B^2} \times \begin{cases} 0.8 \\ 0.3 \\ 0.1 \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

En divisant l'éq.(II.19) par $B^2 v^2$ nous obtenons les variables réduites utilisées dans la figure (15), et les températures (II.19) peuvent être comparées à T_0 et T_K de cette figure.

Lorsque l'instabilité se produit avec le niveau de Fermi dans la bande $\eta < 0$, deux situations différentes peuvent être distinguées. Dans la région de l'axe q , qui est grossièrement déterminée par la condition $T_0 > T_K$, le niveau de Fermi est encore en mouvement, en fonction de la température, près de T_0 . Pour q grand, la position du niveau de Fermi ne dépend pratiquement plus de la température près de l'instabilité qui se produit pour $|s| \approx 2\ell_F^0$.

II - 4. TRANSITION MARTENSITIQUE ET ANOMALIE DE KOHN DANS LE MODELE LABBE-FRIEDEL DES COMPOSES A_3B .

Les composés intermétalliques A_3B ($A = V, Nb, Au, \dots$, et $B = Sn, Si, Al, Ge, Ga, \dots$) ont une structure en chaînes linéaires que montre la figure (17). Les électrons d sont fortement liés aux chaînes denses des atomes de transition. En développant une idée de Weger⁽⁴⁴⁾, Labbé et Friedel⁽¹⁰⁾ ont examiné la constante élastique homogène, et montré qu'un cisaillement homogène de cette structure à basse température peut être énergétiquement favorable. Effectivement, on observe^(45,46) aux rayons X, dans $V_3Si, Nb_3Sn, \dots$, une transition martensitique du réseau cubique de la figure (17) vers un réseau tétragonal, pour des températures de quelques dizaines de degrés Kelvin.

Parallèlement, les mesures ultrasonores^(9,47) montrent que la vitesse des modes de cisaillement $[110]$ de polarisation $[1\bar{1}0]$ décroît rapidement avec la température. L'instabilité de ce mode de grande longueur d'onde se produit pour une température presque égale à la température de transition martensitique.

CONSTRUCTION DE LA CONSTANTE ELASTIQUE DE CISAILLEMENT PERIODIQUE

Les résultats de la section précédente peuvent être utilisés pour construire la constante élastique du cisaillement périodique du réseau cubique A_3B , à condition de négliger ^(44,10), à la suite de Labbé-Friedel, le couplage entre les chaînes. La figure (18) montre deux chaînes dans le plan (100) qui sont déformées par le mode de cisaillement de grande longueur d'onde. Ces deux chaînes se croisent (sans s'entre-couper) dans une cellule élémentaire UC correspondant au réseau non déformé. Dans cette cellule, la largeur locale B de la bande d'une chaîne a augmenté tandis que celle de l'autre chaîne a diminué d'autant. Ainsi, malgré la redistribution électronique, chaque cellule élémentaire reste neutre au premier ordre en déformation. Les forces à longue portée ne se manifestent pas en présence du cisaillement. D'après les paragraphes II.2 et II.3, il en résulte une possibilité d'instabilités dans la partie^{de} grande longueur d'onde du spectre des phonons, pour une structure aux électrons fortement liés.

Les résultats des paragraphes précédents peuvent être appliqués ⁽²⁴⁾ aux modes périodiques de cisaillement, avec les deux remarques suivantes :

s doit être considéré comme la projection du vecteur d'onde de phonon tridimensionnel sur la chaîne, (on note que la zone de Brillouin de la chaîne correspond à la distance interatomique a, tandis que les dimensions de la cellule élémentaire sont 2a). Les phases des déformations des chaînes sont ainsi cohérentes, et dans le cas des modes de cisaillement cette cohérence élimine les forces à longue portée.

Seuls quatre des six atomes de transition de la maille élémentaire contribuent à l'énergie de déformation en présence du mode $[110]$ de polarisation $[1\bar{1}0]$. Cette contribution est donc de $4 \frac{C_d(s,T)}{2} \epsilon^2$ par maille. Parallèlement, la déformation $[+ \sqrt{\epsilon^2}, - \sqrt{\epsilon^2}, 0]$ induit une variation d'énergie qui ne provient pas du couplage linéaire dans la bande d. Si la constante élastique correspondante est comptée par atome de transition, cette contribution est $12 \frac{(C_{11} - C_{12})_H}{2} \epsilon^2$ par maille. La constante élastique de cisaillement totale a la même structure, exception faite des facteurs numériques, que celle de la chaîne non selfconsistante du paragraphe précédent. La figure (15) est donc valable avec

$$V = \frac{4 a_0^2 q_0^2 |J|^2}{3 (C_{11} - C_{12})_H} \quad (II.20)$$

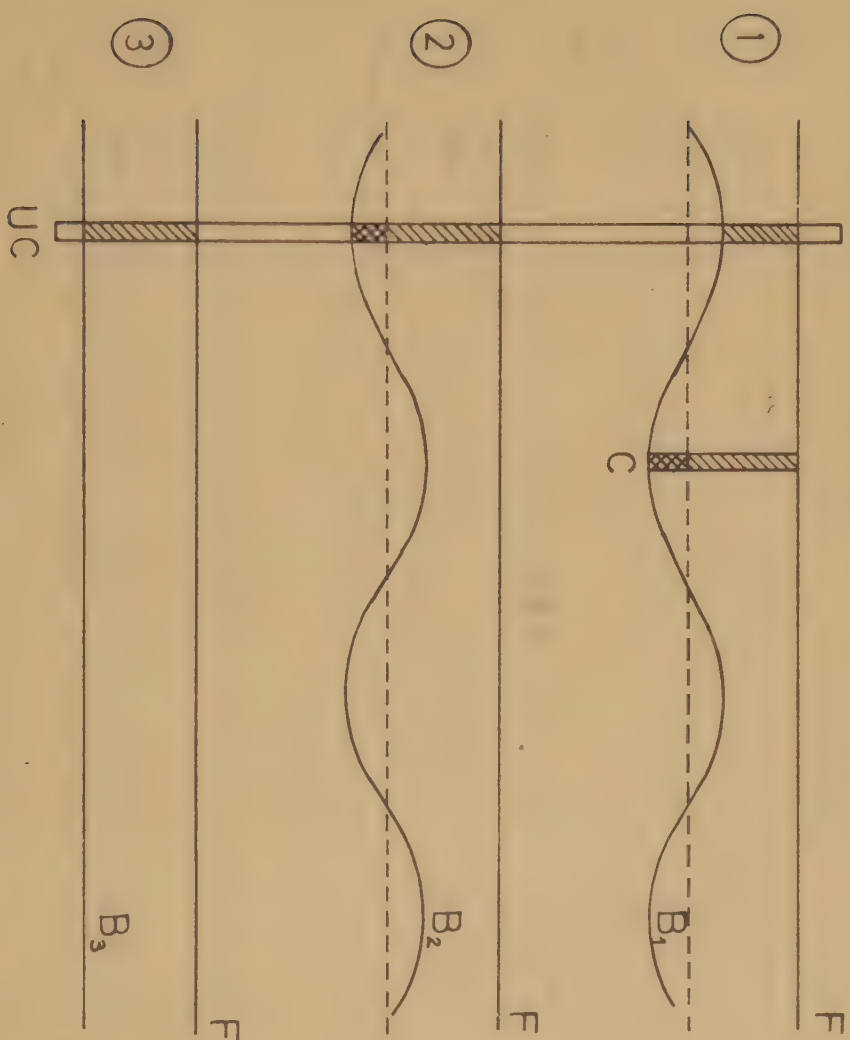
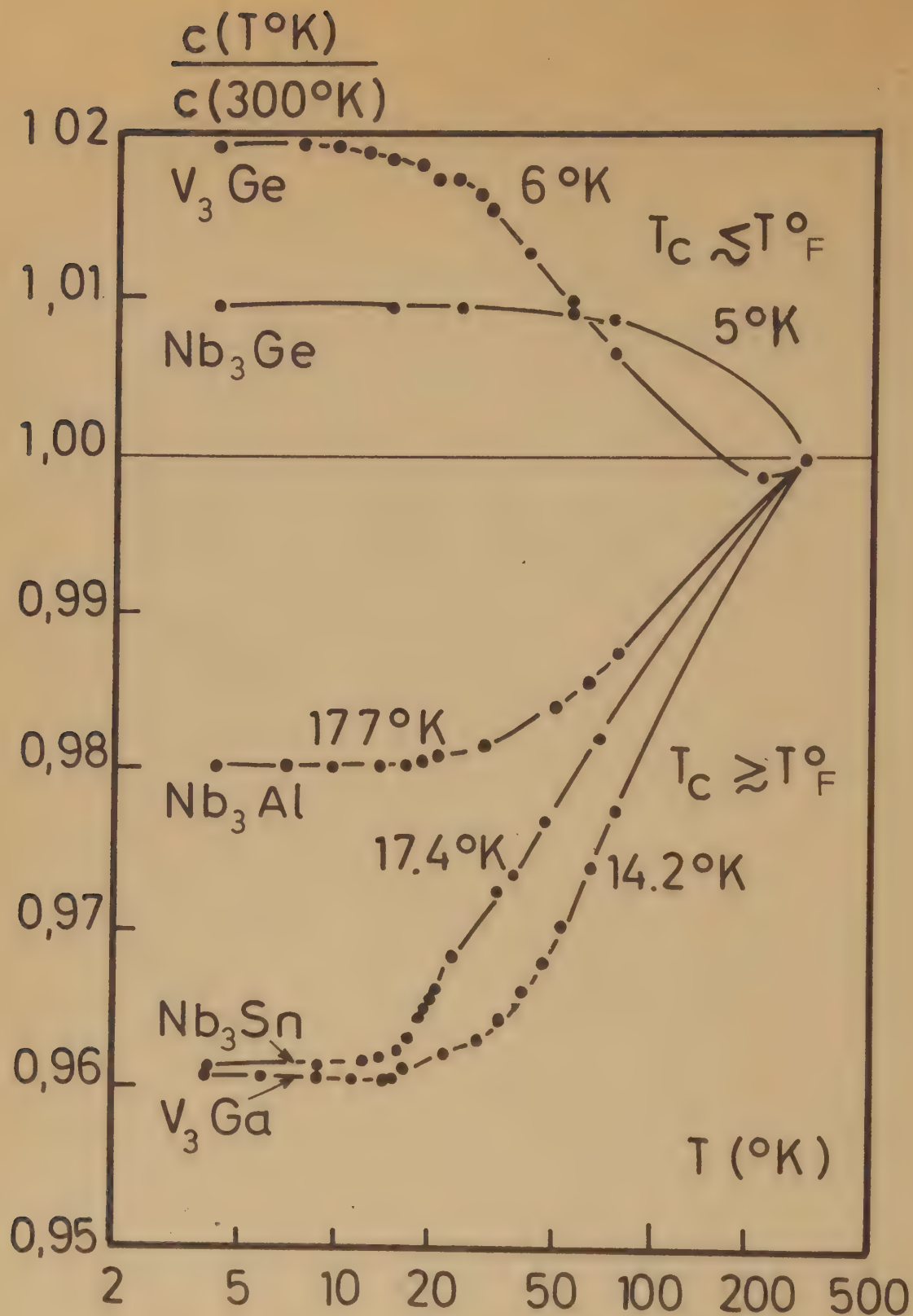


FIG: 18

(1),(2),(3), trois chaînes orthogonales déformées par le mode
 de cisaillement $[110]$
 F niveau de Fermi commun
 B. largeur locale de la bande



c-vitesse du son.

FIG : 19

$(C_{11} - C_{12})_H$ contient les mêmes contributions physiques que la constante élastique C_H de l'équation (II.5). Cependant, cette constante ne résulte pas de la réponse du cristal cubique A_3B à un cisaillement homogène indépendant du temps.

Dans le modèle Labbé-Friedel, on trouve la même constante élastique pour le cisaillement statique homogène, et la déformation statique de grande longueur d'onde.

L'explication physique est donnée par la figure (18). La redistribution électronique est produite par le processus intrachaîne, dans le calcul à une chaîne des paragraphes (II.2) et (II.3). Cette distribution peut aussi être obtenue en supposant que le transfert électronique se produit entre les chaînes, dans une même cellule élémentaire déformée par un petit cisaillement local homogène. Dans les deux cas la position du niveau de Fermi à l'équilibre coïncide (au premier ordre en déformation) avec celle du réseau non déformé. La contribution de la maille élémentaire j est donc la même, calculée pour un cisaillement périodique ou homogène.

Elle est égale à $4 \frac{C^d(s \rightarrow 0, T)}{2} \epsilon_j^2$. L'introduction d'une possibilité de transfert interchaîne dans le calcul périodique n'introduit aucune correction à la constante élastique périodique et statique. La distribution d'équilibre des électrons est la même avec ou sans le transfert interchaîne. Cet important résultat est en accord avec les expériences aux rayons X et ultrasonores (9, 45, 46, 47).

L'interaction interchaîne est ainsi prise en compte à travers le temps de relaxation interchaîne. Weger a considéré (38) l'effet de l'interaction interchaîne sur la structure de bande. Ses résultats suggèrent qu'on peut considérer les électrons de chaînes différentes, comme quasi-indépendants, si le niveau de Fermi dans la nouvelle structure des bandes se trouve près de certaines singularités de Van Hove. Les électrons au niveau de Fermi des modèles de Weger sont quasi-indépendants, même si le recouvrement interchaîne devient comparable au recouvrement intrachaîne.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET PREVISIONS DU MODELE

Les mesures ultrasonores donnent $C^d (s \rightarrow 0, T)$ dans une grande gamme de température, et peuvent être comparées à notre prévision théorique sur la figure (14). Au lieu d'insister sur l'excellent accord numérique du modèle avec les mesures sur des monocristaux nous avons choisi d'interpréter la fig.(19) qui concerne des polycristaux (48). Ce n'est donc pas l'amplitude relative des anomalies qui a un sens précis dans cette figure, mais les signes des pentes de variation des constantes élastiques. La constante élastique passe dans V_3Ge par un minimum à $k_B T \sim 100^\circ K$, tandis que les constantes élastiques dans V_3Si et Nb_3Sn décroissent encore à la température critique de supraconductivité ou de transition martensitique.

La température du minimum du module de cisaillement prédite sur la figure (14) est $k_B T = 0.1 \frac{Q^2}{4B^2}$. Comme d'autre part, les paramètres autres que Q sont probablement comparables, ℓ_F^0 , (c'est-à-dire Q) est plus grand dans V_3Ge que dans V_3Si ou Nb_3Sn .

$V_3Ge, Nb_3Ge, \dots$

Le minimum de la constante élastique observé (48, 49) dans V_3Ge , Nb_3Ge , n'est pas critique. Ceci implique que $q > 8$. Lorsque le minimum se produit à

$$4\tau = \frac{4kT}{B^2 V^2} = 0.1 q^2, \text{ le niveau de Fermi a pratiquement atteint sa valeur à } 0^\circ K,$$

(cf. l'équation (II.19) ou les figures (13) et (14)). Si q n'est pas trop près de 8, l'anomalie de Kohn n'est pas encore critique à cette température car $0.1 q^2 > 4\tau_K$. Sa position $|s| \approx 2\ell_F^0$ ne dépend plus de la température. L'anomalie se distingue bien parmi les autres modes stables.

Nb_3Sn, V_3Si

On a $q < 8$ dans les échantillons qui présentent une transition martensitique. Labbé a montré (39) que le signe de la transition martensitique $\text{sgn}(\frac{C}{a} - 1)$, situe approximativement Nb_3Sn à gauche ($q < 7$) et V_3Si à droite ($7 < q$) du maximum de la température T_0 d'annulation de la constante élastique de grande longueur d'onde. Près de T_0 , la position du niveau de Fermi et de l'anomalie de Kohn dépendent fortement de la température quand $q < 7$; le niveau de Fermi atteint par contre sa valeur minimale (cf. l'équation (II.19),) quand $q > 7$. Cependant, l'anomalie de Kohn se confond dans les deux cas, avec l'ensemble des modes quasi-instables de grande longueur d'onde, et peut ne pas être détectable aux neutrons (50, 51).

Nb_3Sn et V_3Si présentent une structure en domaines dans la phase tétragonale. Il est possible que cette structure résulte de l'instabilité simultanée du mode de cisaillement homogène et des modes de grande longueur d'onde jusqu'au voisinage du mode de Kohn. Ces modes ont une instabilité quasi-dégénérée. Ils ne sont indépendants que dans la théorie harmonique; un des mécanismes de couplage a été proposé au paragraphe II.2. Les murs entre les domaines résulteraient d'un cisaillement périodique tandis que le cisaillement serait principalement homogène dans les domaines. Dans Nb_3Sn , la structure en domaines dépend fortement de la température, et d'une façon qui semble réversible. Ceci est peut-être lié à la dépendance de la position du mode de Kohn avec la température.

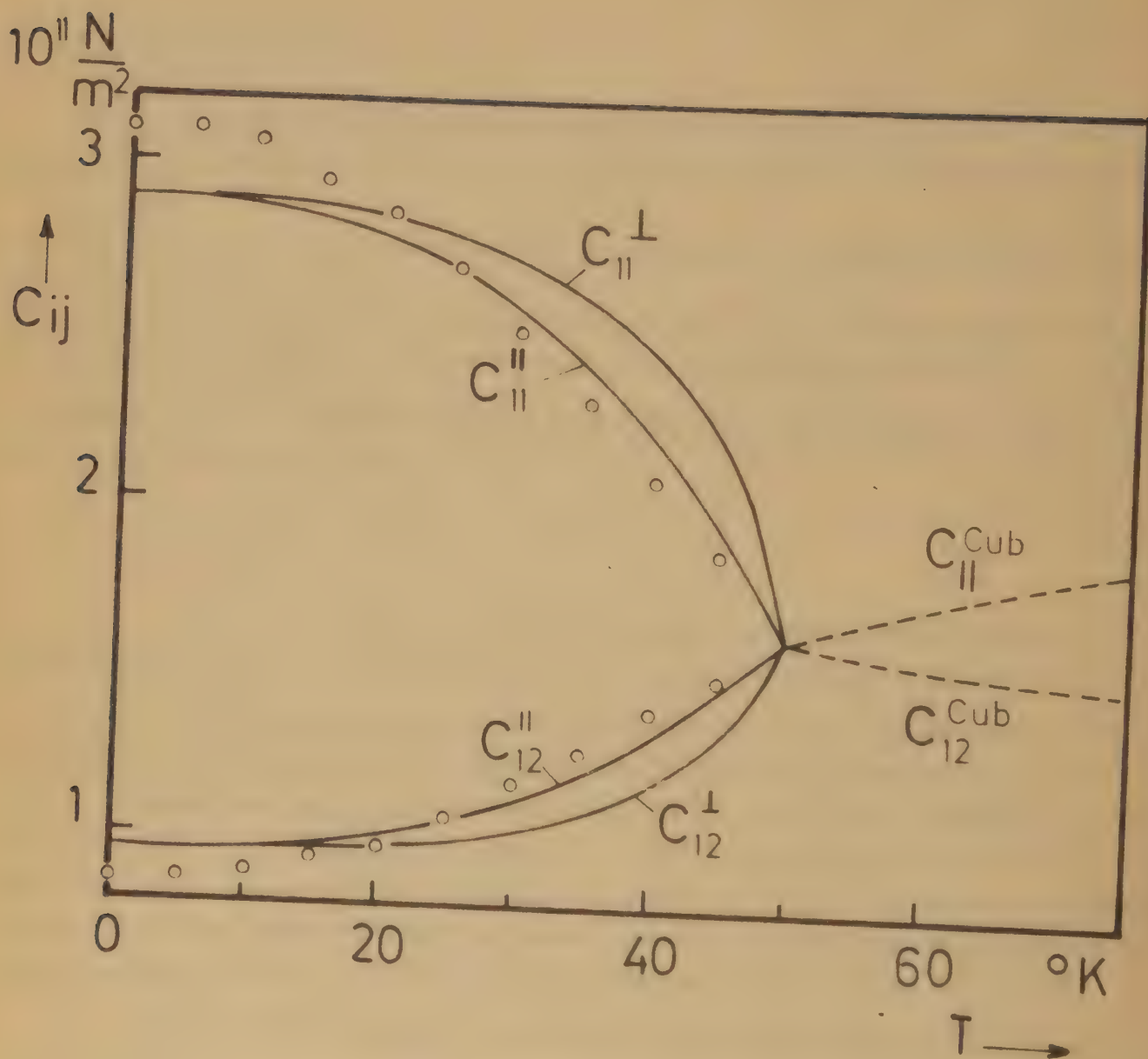


FIG : 20

Constantes élastiques de Nb_3Sn dans la phase cubique
et tétragonale

Si la transition martensitique est purement homogène, elle stabilise le mode Kohn. Deux familles de chaînes se vident ⁽¹⁰⁾ au profit de la troisième dans Nb₃Sn fortement tétragonal. La contribution par cellule élémentaire passe donc de $\frac{4 C^d(s,T)}{2} \frac{1}{\epsilon^2}$ (pour une occupation Q) à $\frac{2 C^d(s,T)}{2} \frac{1}{\epsilon^2}$ (pour une occupation 3Q), ce qui est nettement plus faible. On a ici négligé la correction self-consistante dans la phase tétragonale, qui devrait encore diminuer l'effet dans cette phase. La constante élastique de cisaillement dans la phase tétragonale n'est que faiblement renormalisée. C'est ce qu'on a observé dans Nb₃Sn (cf. la figure (20)) et dans la limite de grande longueur d'onde.

Dans V₃Si une famille de chaînes ne se vide qu'au profit des deux autres. La contribution à la constante élastique du mode de cisaillement qui se propage entre les deux familles pleines demeure $4 \frac{C^d(s,T)}{2} \frac{1}{\epsilon^2}$. Elle doit cependant être calculée pour $\frac{3}{2} Q$, et non pour Q comme dans la phase cubique. La figure (15) indique que pour $q \approx 7$, $C^d(s \rightarrow 0, T)$ ne dépend qu'assez faiblement de Q près de T₀. La constante élastique de ce mode, dans la phase tétragonale, ne doit pas différer beaucoup de ce qu'elle est dans la phase cubique. Le résultat expérimental de la figure (7) confirme cette prévision. Les mesures expérimentales ⁽⁸⁾ ne distinguent pas cependant entre les modes de cisaillement qui se propagent entre les deux familles de chaînes pleines, et ceux qui se propagent entre une famille pleine et une famille vide.

EXTENSION AUX COURTES LONGUEURS D'ONDE

Le calcul adiabatique et à 0°K du § II.2 montre que la forte renormalisation est limitée aux modes de cisaillement dont $|s| \lesssim 2\ell_F^0$. Il est donc raisonnable de penser que pour tout $|s|$ grand, les fréquences correspondantes, qui sont loin de l'anomalie de Kohn, ne dépendent que faiblement de la température. Lorsqu'on augmente la température, les s correspondants à cette anomalie deviennent encore plus faibles.

Dieterich et Schuster ont examiné ^(52, 53) la limite des hautes températures $4k_B T \gtrsim 0,8 Q^2 / B^2$ en utilisant pour la bande d l'approximation de la masse effective*, même lorsque $|s|$ est grand. Les hautes fréquences de cisaillement ont une variation de l'ordre de 5% entre 80°K et 500°K. L'accord obtenu avec les mesures effectuées ⁽⁵⁰⁾ sur V₃Si pour $|s|$ grand est raisonnable.

* Il y a une correspondance biunivoque entre les quantités utilisées dans notre approche et celles de l'approche de Schuster⁽⁵³⁾, mais l'interprétation physique diffère considérablement.

INFLUENCE DE LA FREQUENCE SUR LA RENORMALISATION

Dans la limite adiabatique la redistribution de charge entre les sites du métal de transition peut être attribuée indifféremment au transfert interchaîne ou intrachaîne. Si la fréquence de vibration est plus forte que la fréquence de saut électronique interchaîne (qui est $\rightarrow 0$ dans le modèle de Labbé-Friedel), on peut s'attendre à ce que le transfert interchaîne ne s'opère plus.⁽¹⁶⁾ Dans la limite perturbative et à 0°K, ceci a lieu lorsque^(54, 55) $n_F J_2^2 \ll \omega_{sv}$; n_F représente la densité d'états de Labbé-Friedel au niveau de Fermi et J_2 l'intégrale de recouvrement interchaîne. Le transfert intrachaîne demeure toutefois adiabatique jusqu'à des fréquences très élevées, de l'ordre de grandeur de la fréquence de saut entre les sites d'une même chaîne. Ce transfert assure à lui seul toute la renormalisation. La condition d'adiabaticité est donnée par la fréquence de saut interchaîne. Elle est réalisée pour les fréquences de tous les phonons.

Il apparaît donc que l'absence d'une forte renormalisation des hautes fréquences ne peut être attribuée à la dépendance de la constante élastique $C(s, \omega)$ avec ω , mais, comme on vient de voir, à la dépendance de $C(s, 0)$ avec s . Notons toutefois que le transfert électronique produit par un cisaillement homogène, est nécessairement interchaîne. Ceci doit se traduire par une forte dépendance de la constante élastique correspondante avec ω petit, si le recouvrement interchaîne est faible^(16, 54, 55).

MODE LONGITUDINAL [111]

Il n'est pas possible de faire une généralisation simple des résultats obtenus pour une chaîne linéaire, à des modes différents de ceux du cisaillement. En effet, pour ces modes, le calcul du § II.3 n'est pas selfconsistant, celui du § II.2. est incomplet puisqu'il ne tient compte que des forces à longue portée induites par l'onde de charge dans la même chaîne. On peut toutefois attribuer qualitativement l'absence totale^(9, 47, 49) d'anomalie thermique dans les modes longitudinaux [111] à l'effet d'onde de charge qui produit les forces à longue portée.

CONCLUSION

Le modèle de chaînes quasi-indépendantes explique bien le comportement élastique dans les limites de grande et courte longueurs d'ondes. Cependant, ces limites ne sont pas critiqueusement dépendantes de la force exacte de la structure de bandes utilisée. Des modèles de densité d'états développés plus récemment (56, 38, 57), n'utilisent que quelques caractéristiques du modèle de chaînes indépendantes, et donnent aussi de bons résultats dans la limite de grande longueur d'onde. Il nous semble cependant que les caractéristiques retenues (56, 57) sous-entendent le modèle de chaînes faiblement couplées. Un argument en faveur du modèle de chaînes faiblement couplées est la faible dépendance de C_{44} avec la température : la réorientation relative des chaînes n'influence pas la densité d'états (12). Une preuve presque directe serait l'observation de l'anomalie de Kohn aux caractéristiques unidimensionnelles que l'on a décrites.

D'une façon plus générale, il est satisfaisant pour notre approche self-consistante que l'anomalie élastique se limite aux modes de cisaillement, et qu'elle ne soit pas observable pour des modes hydrostatiques. La faible dépendance des fréquences de ces modes avec la température est un argument en faveur d'un écrantage du couplage de Mitra par les électrons d.

CHAPITRE III

SUPRACONDUCTIVITE DE LA BANDE ETROITE

III - 1. INTRODUCTION

On se propose d'appliquer le couplage linéaire électron-phonon du chapitre I à l'étude de la supraconductivité de la bande étroite.

Aux chapitres précédents il a été montré que pour certains modes et certains remplissages, le couplage électron-phonon est considérable puisque les corrections dues à l'onde de charge n'apparaissent pas. Ainsi peut-on penser que le couplage nonselfconsistant de Mitra représente une approximation raisonnable du couplage électron-phonon, au moins pour les métaux de transition au milieu de la série.

Quand il existe un écrantage RPA du couplage électron-phonon dans les composés A_3B , à T_c élevée, il n'affecte que les phonons de très grande longueur d'onde et qui ne contribuent pas de façon notable à l'attraction effective entre les électrons. Cette dernière remarque sera développée plus bas.

De nombreuses expériences ⁽⁴⁾ (mais non toutes les théories ⁽⁵⁸⁾) s'accordent pour attribuer la supraconductivité des métaux et des composés de transition au couplage électron-phonon dans la bande d. Nous soutiendrons cette thèse dans le premier paragraphe de ce chapitre.

Un bon accord qualitatif et numérique avec les expériences peut être obtenu ^(13,14) si on attribue la supraconductivité des composés A_3B à la bande d dont la structure de densité d'états est fine. Ce sera le propos des deux paragraphes suivants, dans lesquels on supposera avec Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) que le couplage supraconducteur peut être décrit à l'aide d'un seul nouveau paramètre. Ce paramètre est discuté dans le dernier paragraphe, qui aborde une difficulté théorique du modèle de chaînes quasi-indépendantes à décrire la supraconductivité des composés A_3B dans le cadre de la théorie du champ moyen.

La théorie du champ moyen surévalue fortement la température de transition supraconductrice d'un système purement unidimensionnel. Il y a de fortes raisons ⁽⁵⁹⁾ pour croire que, dans un tel système, les fluctuations géantes du paramètre d'ordre supraconducteur empêchent l'établissement de la phase supraconductrice. Un couplage interchaîne qui élimine les fluctuations géantes peut être introduit si on s'assure qu'il ne modifie pas de façon appréciable les caractéristiques unidimensionnelles de la densité d'états des électrons d. Ces caractéristiques, qui sont inhérentes au modèle de Labbé-Friedel, ont été utilisées dans les paragraphes III.3 et III.4. Elles peuvent expliquer les fortes valeurs de T_c observées dans certains composés A_3B .

Le couplage peut ainsi être introduit à l'aide d'un modèle très simplifié ^(14,17) du système A_3B . Dans ce modèle, l'interdépendance des supraconductivités des chaînes mutuellement orthogonales est négligée, mais on retient l'interaction entre les chaînes parallèles ⁽¹⁷⁾. Cette approximation est probablement justifiée dans le cas de Nb_3Sn tétragonal. L'approche utilisée repose sur les équations modifiées de Landau-Ginsburg, et diffère quelque peu de l'esprit du reste de notre travail. En voici brièvement les résultats, qui sont discutés en fonction du petit paramètre ϵ . Ce paramètre représente le carré du rapport entre la longueur de cohérence à travers les chaînes d'une famille et celle le long de ces mêmes chaînes. Un calcul analogue à celui de Ferrell ⁽⁶⁰⁾ montre ⁽¹⁷⁾ que la largeur de la région critique, la chaleur spécifique des fluctuations, et la paraconductivité le long des chaînes sont multipliées par $\frac{1}{\epsilon}$ par rapport au système isotrope ($\epsilon = 1$). La petitesse des valeurs isotropes rend les effets des fluctuations inobservables jusqu'à des valeurs très faibles de ϵ (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5}). Des couplages interchaînes si faibles permettent d'utiliser la densité d'états unidimensionnelle, avec une bonne approximation, dans la théorie du champ moyen.

Les effets des fluctuations, amplifiés par l'anisotropie, pourraient être observables dans les couches minces ⁽¹⁷⁾. Jusqu'à présent ils ne l'ont pas été ⁽⁶¹⁾. Une étude antérieure, que nous avons faite avec de Gennes ⁽¹⁴⁾, a d'autre part montré qu'un petit ϵ doit aussi entraîner un champ critique supérieur H_{c2} très anisotrope et fort le long des chaînes. On observe ⁽⁶²⁾ bien, dans les composés A_3B , une anisotropie forte relativement à celle des autres matériaux, mais elle ne permet pas de conclure que les ϵ sont très faibles. En effet, l'anisotropie décrite par les longueurs de cohérence (c'est à dire par les ϵ_i) peut être atténuée par les électrons isotropes s-p qui, par leur grande mobilité, participent probablement à la construction de ces quantités. Les mesures directes de l'anisotropie du gap ⁽⁶³⁾ près de T_c indiquent d'ailleurs que l'anisotropie de l'état

supraconducteur, bien que plus forte que d'habitude, n'est pas excessive même au niveau des seuls électrons d; les gaps sont du même ordre de grandeur dans toutes les directions. Ainsi ce résultat est également cohérent avec l'absence de forts effets dus aux fluctuations.

Il nous semble donc que le problème des fluctuations peut être négligé dans l'étude des composés A_3B , qui sera abordée dans le cadre de la théorie du champ moyen. Au préalable nous allons appliquer cette théorie aux métaux de transition.

III - 2. METAUX DE TRANSITION

La forme explicite du couplage électron-phonon, obtenue à l'aide de notre modèle simple, permet de calculer v_{sp}^{ph} , l'interaction attractive correspondante entre les électrons. L'expression (I.21) décrit le couplage des électrons aux phonons de courte longueur d'onde, qui sont importants lorsque la bande est à demi pleine. Par ailleurs, elle traite exactement les processus Umklapp.

A la suite de McMillan⁽¹¹⁾, on calcule la quantité $v_{sp}^{ph}(0)$ en calculant séparément la quantité électronique

$$\langle I^2 \rangle = \int_{E_F} \frac{d\sigma}{V_\ell} \int_{E_F} \frac{d\sigma'}{V_{\ell'}} \sum_v |I_{\ell, \ell'}^v|^2 / \int_{E_F} \frac{d\sigma}{V_\ell} \int_{E_F} \frac{d\sigma'}{V_{\ell'}} \quad , \quad (III.1)$$

et la quantité mixte électron-phonon

$$M \langle \omega^2 \rangle = \frac{\hbar^2 \langle I^2 \rangle}{v_{sp}^{ph}(0)} \quad . \quad (III.2)$$

L'expression qui détermine $v_{sp}^{ph}(0)$ est

$$v_{sp}^{ph} = \int_{E_F} \frac{d\sigma}{V_\ell} \int_{E_F} \frac{d\sigma'}{V_{\ell'}} \sum_v \frac{\hbar^2 |I_{\ell, \ell'}^v|^2}{M \omega_{\ell-\ell', v}^2} \int_{E_F} \frac{d\sigma}{V_\ell} \int_{E_F} \frac{d\sigma'}{V_{\ell'}} \quad , \quad (III.3)$$

où $d\sigma$ et $d\sigma'$ sont les éléments de la surface de Fermi qui correspondent respectivement aux intégrations sur ℓ et ℓ' . V_ℓ est la magnitude de la vitesse électronique dans l'état ℓ .

Cette procédure n'est utile que si les caractéristiques du système d'électrons peuvent être négligées dans la détermination de $M \langle \omega^2 \rangle$; une condition nécessaire est que la vitesse de Fermi soit approximativement constante sur toute la surface de Fermi. Dans le cas contraire, il faut calculer directement $v_{sp}^{ph}(0)$.

L'analyse des expériences ⁽⁶⁾ de l'effet tunnel sur Ta suggère que $\langle \omega^2 \rangle$ est essentiellement déterminée par les caractéristiques du spectre de phonons, ce qui semble justifier la séparation (III.1), (III.2).

La quantité $\langle I^2 \rangle$ peut être calculée de façon exacte dans notre modèle simple, pour un réseau orthorhombique ⁽²⁰⁾. Nous supposons que les distances inter-atomiques sont comparables $|\vec{a}_\alpha| \approx a$, sans pour autant imposer une restriction aux valeurs relatives des $J(\vec{a}_\alpha)$: en effet, ces derniers varient fortement avec la distance. L'expression (III.1) est calculée avec le couplage $I_{\ell,\ell}^v$, que donne l'équation (I.21). En utilisant la relation

$$v_\ell^\alpha = \frac{\hbar^{-1}}{a_\alpha} \partial E_\ell / \partial \ell_\alpha \approx \frac{\hbar^{-1}}{a} \frac{\partial E_\ell}{\partial \ell_\alpha}$$

on exprime ⁽²⁰⁾ $\langle I^2 \rangle$ en fonction de la valeur moyenne de la vitesse au niveau de Fermi:

$$\langle I^2 \rangle = 2 \hbar^{-2} q_0^2 a^{-2} \langle v_F^2 \rangle ,$$

où

$$\langle v_F^2 \rangle = \int v_\ell^2 d\sigma / \int v_\ell^{-1} d\sigma .$$

L'intégrale du numérateur de $\langle v_F^2 \rangle$ peut être transformée à l'aide du théorème de Gauss, en une intégrale sur le volume enfermé par la surface de Fermi car $\vec{v}_\ell$ et $d\vec{\sigma}$ sont colinéaires. Ainsi obtient-on pour $n_F \langle I^2 \rangle$ l'expression simple

$$n_F \langle I^2 \rangle = q_0^2 E_c^d , \quad (III.4)$$

où E_c^d est l'énergie de cohésion des électrons d.

E_c^d passe par un large maximum ^(65,29) pour une bande à demi-pleine, même si la densité d'états passe par un minimum prononcé au niveau de Fermi. Dans notre modèle, ceci se produit si une intégrale de recouvrement (de l'équation (I.20)) est sensiblement plus forte que les deux autres.

Le minimum de la densité d'états dans les métaux de transition BCC provient d'un effet analogue ⁽¹⁾. On doit cependant être très prudent lorsqu'on applique le résultat (III.4) aux métaux de transition, du fait de la dégénérescence de la bande d. On peut voir que le couplage électron-phonon entre les bandes d est de l'ordre de grandeur du couplage intrabande. Les densités d'états provenant des fonctions d de symétrie e_g et t_{2g} ont la même forme ⁽¹⁾. Conformément à la référence (64), on peut essayer d'introduire les couplages interbandes en comptant l'énergie E_c^d dans l'équation (III.4), non par atome et fonction d, mais par atome seulement. Si une telle procédure est raisonnable, q_0 effectif doit être de l'ordre de $1 \text{ \AA}^{-1}$. De plus il ne doit pas varier beaucoup au cours d'une période du tableau de Mendeleev, même si la structure cristallographique se modifie.

Le modèle simple donne ^(65,29) des résultats théoriques pour E_c^d en bon accord avec les expériences mais nous utiliserons les valeurs empiriques de la figure (1). Par ailleurs, Mc Millan ⁽¹¹⁾(M) et Hopfield ⁽⁵⁸⁾(H) ont déterminé $n_F < I^2 >$ à partir de mesures de T_c et des fréquences de phonons (cf. Tableau II). La valeur de q_0 est déterminée par l'équation (III.4) pour les éléments V et Ta. Elle est, comme requis, de l'ordre de $1 \text{ \AA}^{-1}$. q_0 ainsi obtenu, est utilisé pour calculer $q_0^2 E_c^d$ dans le reste de la série de transition. Les résultats numériques sont résumés dans le tableau II. Il s'en dégage un accord satisfaisant entre notre prédiction et $n_F < I^2 >$ de McMillan et Hopfield. Les valeurs des intégrales de recouvrement sont relativement faibles dans la période 3-d; il en est donc de même des valeurs du couplage électron-phonon.

Le modèle prévoit aussi que T_c peut augmenter si l'on applique une pression. Une généralisation simple de l'équation (II. 5.a), combinée à l'équation (III.4), donne

$$(\delta \text{Log } n_F < I^2 > / \delta \text{Log } \Omega \approx - \frac{4\bar{q}_0 - q_0}{9} a_0, \quad (\text{III.5})$$

où Ω est le volume du cristal.

Ce résultat est dans un accord numérique raisonnable avec les déterminations ^(66,67) de la même quantité à partir des variations de T_c et de celles, (au demeurant assez peu sûres) des fréquences de phonons.

On notera en conclusion que la température critique T_c des métaux de transition peut être expliquée par le couplage électron-phonon des seules bandes d.

$q_0 = 0.93 \text{ \AA}^{-1}$	Ti *	V *	Cr	Mn	Fe	Co
E_c (ev/at)	4.85	5.3	4.1	2.9	4.3	4.4
$q_0^2 E_c$ (ev/ $\text{\AA}^2$ at)	4.2	(4.6)	≈ 4.8	≈ 4.6	≈ 4.2	3.8
$n_F < I^2 >$ (ev/ $\text{\AA}^2$ at)	2.7 ^H	4.6 ^M				
$q_0 = 0.91 \text{ \AA}^{-1}$	Zr *	Nb *	Mo *	Tc *	Ru *	Rh
E_c (ev/at)	6.3	7.6	6.8	6.6	6.7	5.8
$q_0^2 E_c$ (ev/ $\text{\AA}^2$ at)	5.2	6.3	5.7	5.5	5.6	4.8
$n_F < I^2 >$ (ev/ $\text{\AA}^2$ at)	3.0 ^H	7.2 ^M	6.8 ^M			
$q_0 = 0.87 \text{ \AA}^{-1}$	Hf *	Ta *	W *	Re *	Os *	Ir *
E_c (ev/at)	6.3	8.1	8.6	8.1	8.1	6.9
$q_0^2 E_c$ (ev/ $\text{\AA}^2$ at)	4.8	(6.1)	6.5	6.1	6.1	5.2
$n_F < I^2 >$ (ev/ $\text{\AA}^2$ at)	2.7 ^H	6.1 ^M	6.3 ^M	8.1 ^H		

Tableau II

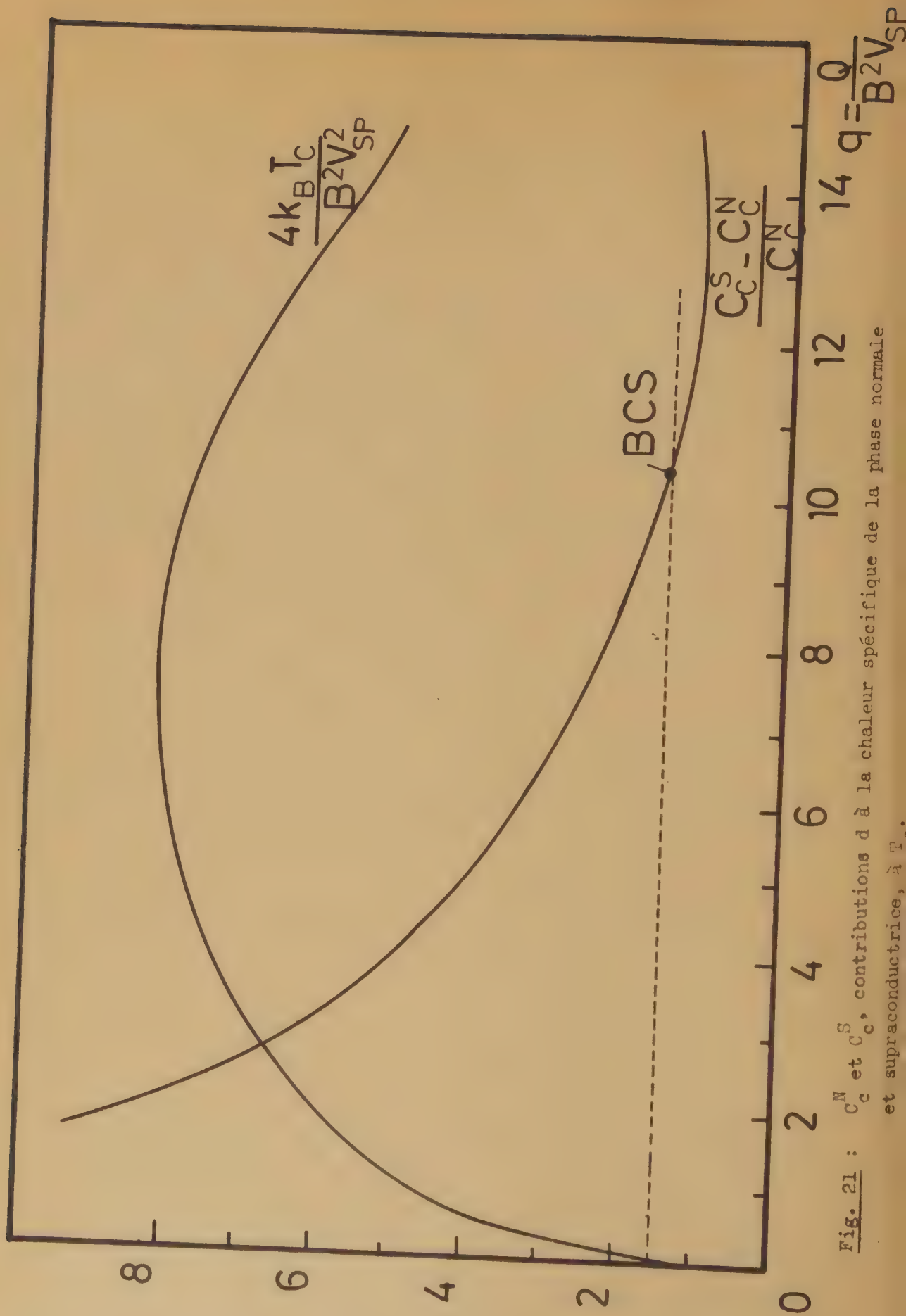


Fig. 21 : C_C^N et C_C^S , contributions d à la chaleur spécifique de la phase normale et supraconductrice, à T.

III - 3. TEMPERATURE CRITIQUE BCS DE SUPRACONDUCTIVITE DANS LES COMPOSES A_3B .

L'équation BCS déterminant la température BCS de supraconductivité de la bande d est ⁽⁶⁸⁾

$$1 = \frac{V_{sp}}{2} \int n(\omega') \frac{d\omega'}{\omega'} \quad \text{th} \quad \frac{\omega'}{2k_B T_c} \quad (\text{III.6})$$

ω' est l'énergie d'excitation électronique dans l'état normal, mesurée à partir du niveau de Fermi à T_c . $n(\omega')$ est la densité d'états par spin dans l'état normal; dans les composés A_3B elle contient le pic prononcé $B |\omega' - 2J + E_F(T_c)|^{-1/2}$, et c'est pourquoi on peut omettre la fréquence habituelle de coupure, que détermine l'étendue en fréquence du spectre de phonons, dans les limites d'intégration. Si le niveau de Fermi se trouve près du pic, la densité d'états crée la "coupure" automatiquement. Par conséquent T_c ne dépend pas explicitement des fréquences de phonons. Dans des approximations supérieures il en dépend ⁽¹⁵⁾, mais peu.

La position du niveau de Fermi à T_c est donnée par l'équation (II.13). T_c se détermine en résolvant un problème de deux équations intégrales couplées, qui est identique à celui déterminant T_K . Mais cette fois l'instabilité supraconductrice peut exister même si le niveau de Fermi se trouve à T_c en dehors de la bande ($\eta(\tau_c) > 0$). La courbe complète de $\tau_c = \frac{k_B T_c}{B^2 V_{sp}^2}$ est alors donnée par la figure (21).

Le paramètre BCS du couplage supraconducteur V_{sp}^{sera} discuté de façon plus détaillée dans le dernier paragraphe de ce chapitre. On note cependant qu'il n'y a aucune raison a priori pour qu'il soit égal à celui de l'instabilité cristalline donnée par l'équation (II.20). Il y a trois différences évidentes entre les deux paramètres :

- tous les modes de phonons couplés aux électrons d participent à V_{sp} , et pas uniquement ceux du cisaillement $C_{11} - C_{12}$;
- V_{sp} contient des fréquences renormalisées. V de l'équation (II.20) ne dépend que de la fréquence de cisaillement nonrenormalisée;
- les chaînes, faiblement couplées, ne contribuent pas additivement à l'instabilité supraconductrice comme elles font pour l'instabilité cristalline.

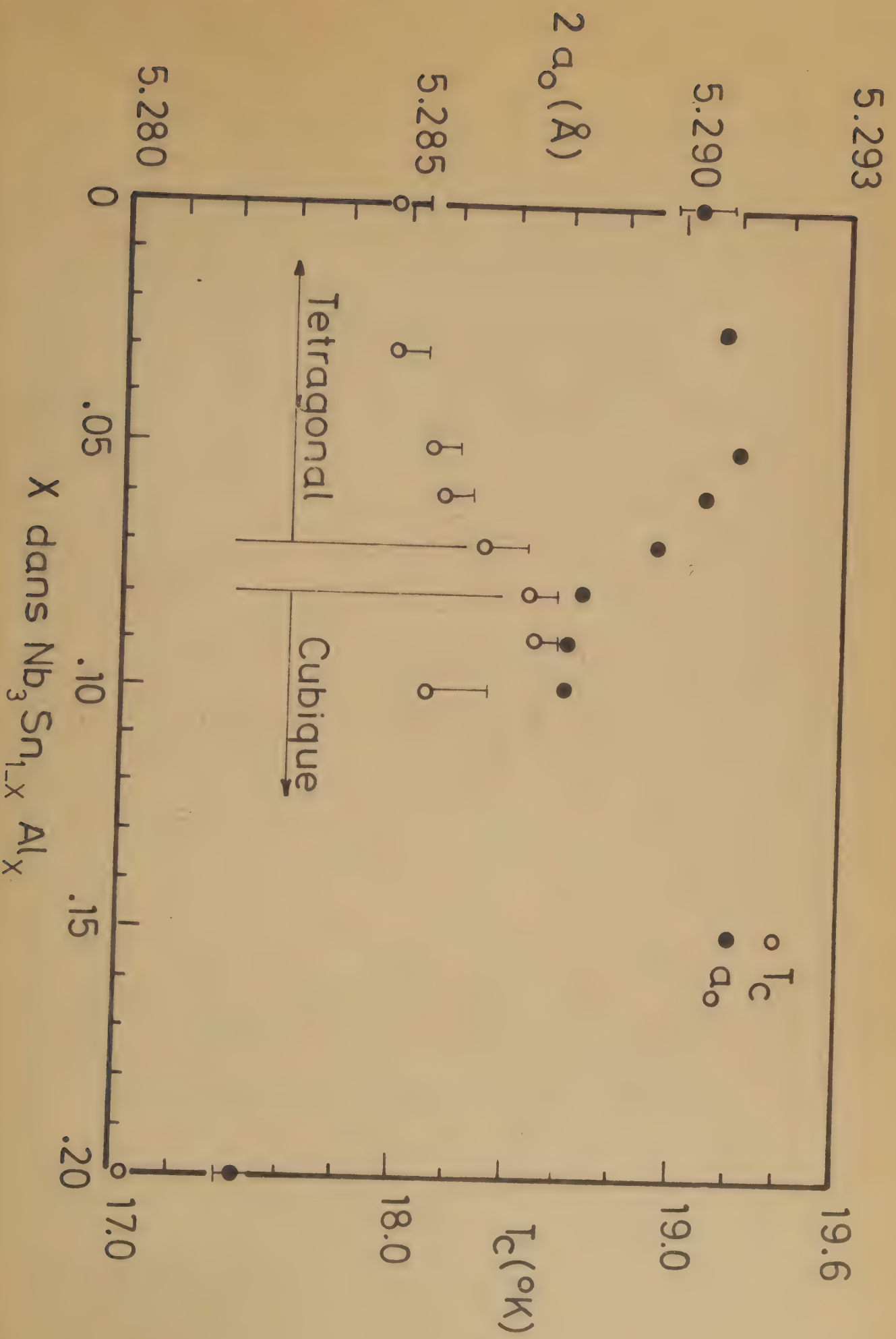
Dans la région du maximum étalé de la figure (21), T_c dépend faiblement de Q , mais beaucoup plus de BV_{sp} . Plusieurs sortes d'expériences permettent de tester cette prédiction.

Commençons par considérer les expériences qui testent l'existence même du pic dans la densité d'états. Les mesures, au demeurant peu sûres, de l'annihilation des positrons ⁽⁶⁹⁾, indiquent l'existence de portions planes sur la surface de Fermi. D'autres, moins directes, visent à détruire la structure en chaînes par l'introduction de défauts ^(70,71,72,73). Un calcul de Labbé indique ^(39,73) que les électrons au niveau de Fermi commencent à subir la destruction du pic lorsque la longueur moyenne des chaînes devient de l'ordre de a_0/λ_F^0 . L'effet empirique obtenu ⁽⁷¹⁾ est spectaculaire : T_c subit dans Nb_3Sn une chute de 18°K à 5°K. Cependant la chute n'est pas sans équivoque car les fréquences renormalisées des modes de cisaillement augmentent fortement du fait de l'introduction de défauts. Cette augmentation pourrait diminuer V_{sp} sans que la densité d'états soit influencée de façon notable. Notons qu'une équivoque semblable ne se pose pas pour T_0 et T_K . Pour ces températures l'élimination de l'instabilité par l'introduction de défauts ne peut venir que de la destruction du pic dans la densité d'états, car V est déterminé par la fréquence non renormalisée.

Dans le système ⁽⁷⁴⁾ $Nb_3Sn_{1-x}Al_x$, T_c ne varie, (cf. figure (22)), que de 5% lorsque la transition martensitique se produit du fait de la variation de x . T_c varie également peu ⁽⁷⁵⁾ sous l'effet du cisaillement forcé. C'est cette constance relative de T_c qui indique que V_{sp} ne dépend pas critiqueusement de la fréquence des phonons "mous" de cisaillement. Dans Nb_3Sn tétragonal, à T_c élevée, ⁽⁴⁷⁾ ces fréquences sont beaucoup plus élevées que dans l'échantillon cubique, (cf. le paragraphe II.4). Il est donc pratiquement impossible d'interpréter ^(76,11) une T_c élevée par de faibles fréquences de phonons près de T_c , c'est-à-dire par V_{sp} grand.

Du reste V_{sp} , tel qu'il est estimé à partir de la figure (21) (de 0,1 à 0,2 eV par atome), est même un peu plus faible que celui des métaux de transition. La figure (21) explique raisonnablement la "constance" de T_c si on suppose que V_{sp} ne varie pas entre la phase cubique et tétragonale. Pour que V_{sp} soit "constant", il faut que les supraconductivités des trois familles soient peu couplées entre elles, (ce qui semble normal) et que V_{sp} ne dépende pas des fréquences de phonons "mous", ce qui est beaucoup plus étonnant. Si V_{sp} est "constant", seule l'occupation de la famille de chaînes supraconductrices augmente ($V_{3Si} : Q \rightarrow \frac{3}{2} Q$; $Nb_3Sn : Q \rightarrow 3Q$), et T_c reste sensiblement la même.

Testardi a suggéré ^(77,78) que le paramètre essentiel dans T_c est la distance interatomique. Cette distance varie si on applique une pression hydrostatique ^(79,80), ou si on fait varier x dans les composés binaires $A_3 B_x^{(1)} B_{1-x}^{(2)}$.



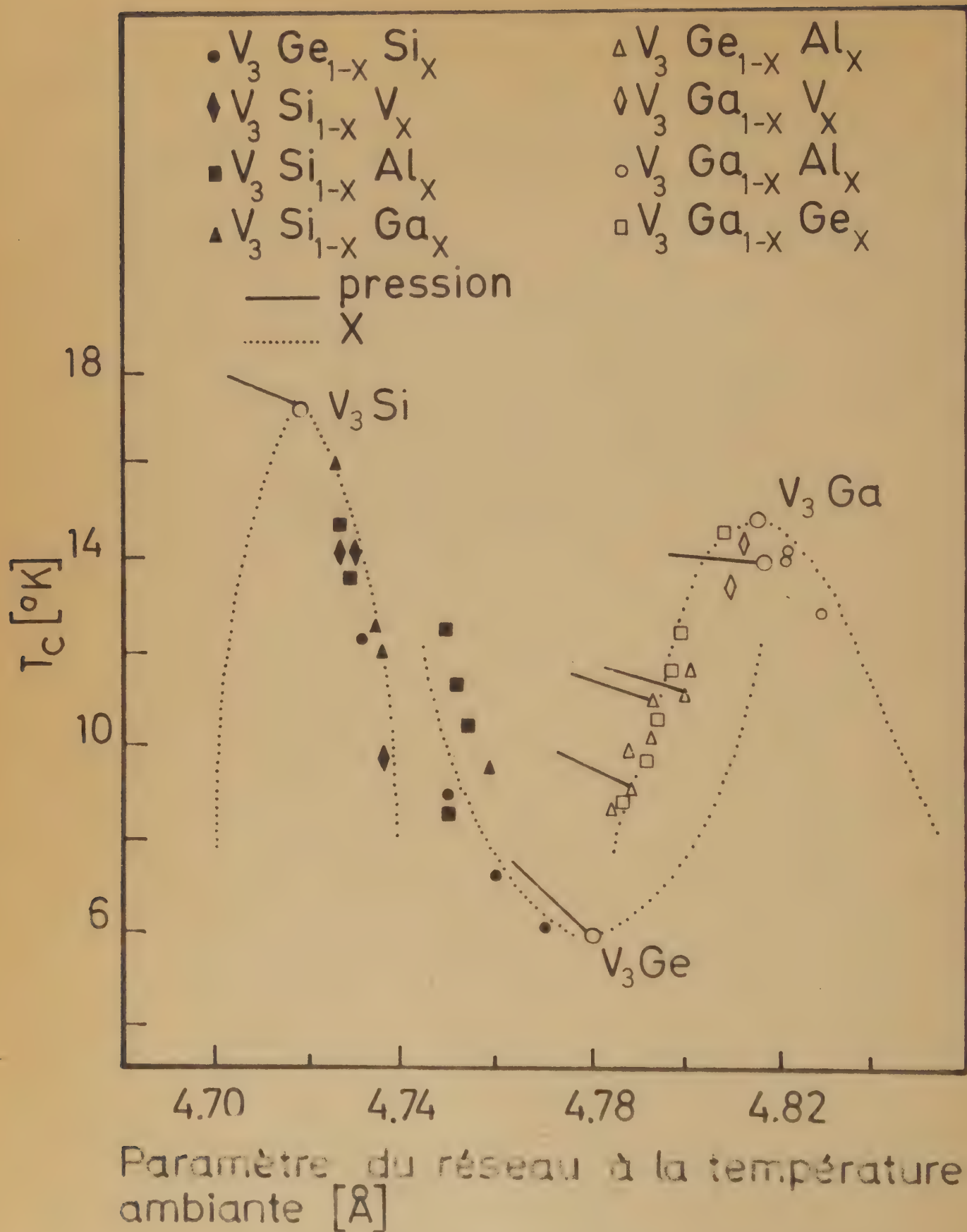


FIG : 23

T_c obtenue par deux méthodes différentes est pourtant loin d'être la même pour une même distance interatomique (cf. la figure (23)). Dans notre modèle, l'application de la pression ($\lesssim 25$ kbar) fait varier BV_{sp} et Q linéairement en pression. La variation de Q n'influence pas T_c dans la région du maximum de la figure (21). BV_{sp} peut augmenter ou diminuer suivant que ce sont les intégrales de recouvrement ou les fréquences de phonons qui augmentent le plus avec la pression. Les deux contributions à la variation de $B^2 V_{sp}^2$ sont comparables (de l'ordre de 1% à 10% pour 25 kbar), mais habituellement de signes opposés. Il est actuellement difficile de déterminer le signe de la variation totale mais rien ne s'oppose à ce qu'il soit positif. T_c augmente empiriquement ⁽⁸⁰⁾ dans V_3Si de 5% pour 25 kbar, tandis que la théorie de Testardi prévoit une diminution nécessaire de T_c . Sham et Smith ont amélioré ⁽⁸²⁾ le calcul de Testardi ~~et obtenu le signe correct de la variation de T_c~~ . Cependant, le terme linéaire en pression est trop faible par rapport au terme quadratique.

La variation de x dans la composition binaire fait fortement varier le nombre d'électrons dans la bande, et cela beaucoup plus que la pression équivalente. Ceci permet d'expliquer qualitativement la différence des T_c pour une même distance interatomique.

Dans l'étude de la variation de T_c due au cisaillement, Testardi suppose que la variation de T_c peut être développée en termes de cisaillement. Il compare l'expression au deuxième ordre en cisaillement à la variation de T_c due à la transition martensitique. L'effet de la transition martensitique, ($Q \rightarrow \frac{3}{2}Q$ dans V_3Si) n'est pourtant ni analytique ^(81, 76, 15) en déformation, ni entièrement éliminé de T_c . Il se répercute directement dans T_c , mais peut être aussi à travers la variation des fréquences de phonons.

Des mesures de l'effet isotopique ^(83,84) ont été faites sur Nb_3Sn et Mo_3Ir . Dans Nb_3Sn l'effet isotopique s'est avéré pratiquement nul, tandis que dans Mo_3Ir , $T_c \sim M^{-1/3}$ (où $T_c \approx 8,4^\circ K$). Une explication simple est que pour Nb_3Sn les fréquences de phonons n'apparaissent pas explicitement dans T_c tandis que pour Mo_3Ir cette approximation n'est plus valable : le niveau de Fermi dans Mo_3Ir est loin du pic et on s'approche de la limite de validité de la formule habituelle de BCS, avec $T_c \sim M^{-1/2}$; T_c décroît parce que la densité d'états au niveau de Fermi décroît. Cette explication suppose toutefois tacitement que le pseudopotentiel coulombien, qui figure dans V_{sp} , ne dépend pas de la fréquence de phonons (alors qu'habituellement c'est le contraire qui est supposé ⁽⁵⁾ pour les métaux et composés de transition). Dans Nb_3Sn , le pic de la densité d'états au niveau de Fermi doit introduire des propriétés d'écrantage fortement dépendantes de la fréquence. La fréquence caractéristique correspondante est de l'ordre de grandeur de la température de Fermi T_F^0 et détermine aussi la "coupure" dans l'équation (III.6). La situation dans Mo_3Ir doit au contraire être plus proche de la situation classique pour les métaux de transition

Le bon accord quantitatif et qualitatif de notre modèle avec les résultats empiriques les plus divers concernant T_c , suggère que l'idée d'un pic au niveau de Fermi est fondamentalement correcte. Cependant, le résultat principal, qui réside dans la faible dépendance de T_c avec Q , peut être obtenu ^(15,23) avec d'autres formes de pic que celle qui a été utilisée. De ce point de vue l'instabilité élastique apparaît beaucoup plus probante pour le modèle de chaînes quasi-indépendantes.

III - 4. ECARTS A LA LOI DES ETATS CORRESPONDANTS DANS DES COMPOSES A_3B .

La théorie classique ⁽⁶⁸⁾ de BCS qui néglige la variation de la densité d'états avec l'énergie, donne un certain nombre de relations entre des quantités physiques indépendantes du matériau considéré. L'ensemble de ces relations constitue la loi des états correspondants dont on donne un exemple.

Le rapport BCS entre la chaleur spécifique électronique de l'état normal à T_c , C_c^N , et le saut de la chaleur spécifique $C_c^S - C_c^N$, est toujours $(C_c^S - C_c^N) / C_c^N \approx 1,52$. Dans la dérivation de cette équation, BCS supposent que la chaleur spécifique électronique de l'état normal suit encore à T_c une loi linéaire en température. On a vu cependant dans notre modèle que pour $T_c \gg T_F^0$ ceci n'était pas vrai, et que le principe d'équipartition de l'énergie donnait plutôt dans cette limite, $C_c^N \approx \frac{k_B}{2} Q$ (cf. figure (24)). Le modèle BCS entraîne d'autre part que la position du niveau de Fermi de l'état supraconducteur coïncide avec celle qu'il aurait dans la phase normale parce que leur dépendance en température est négligeable. Ce résultat n'est pas valable non plus dans notre modèle. L'apparition de la supraconductivité arrête pratiquement le mouvement du niveau de Fermi; la distribution électronique, qui remplace dans la phase supraconductrice celle de Fermi, garde une largeur de l'ordre de $k_B T_c$ dans toute la gamme de ^{la} phase supraconductrice.

Un calcul numérique complet ⁽¹⁵⁾ donne, à partir de ces remarques, les résultats présentés dans les figures (21) et (25).

La prédiction que la chaleur spécifique de l'état normal à T_c dépend fortement de Q lorsque T_c n'en dépend pas, a été vérifiée ⁽¹⁶⁾ par des mesures sur une variété d'échantillons polycristallins de V_3Si . On a fait l'hypothèse habituelle que Q variait avec la composition des échantillons qui est légèrement différente par rapport à la stoechiométrie.

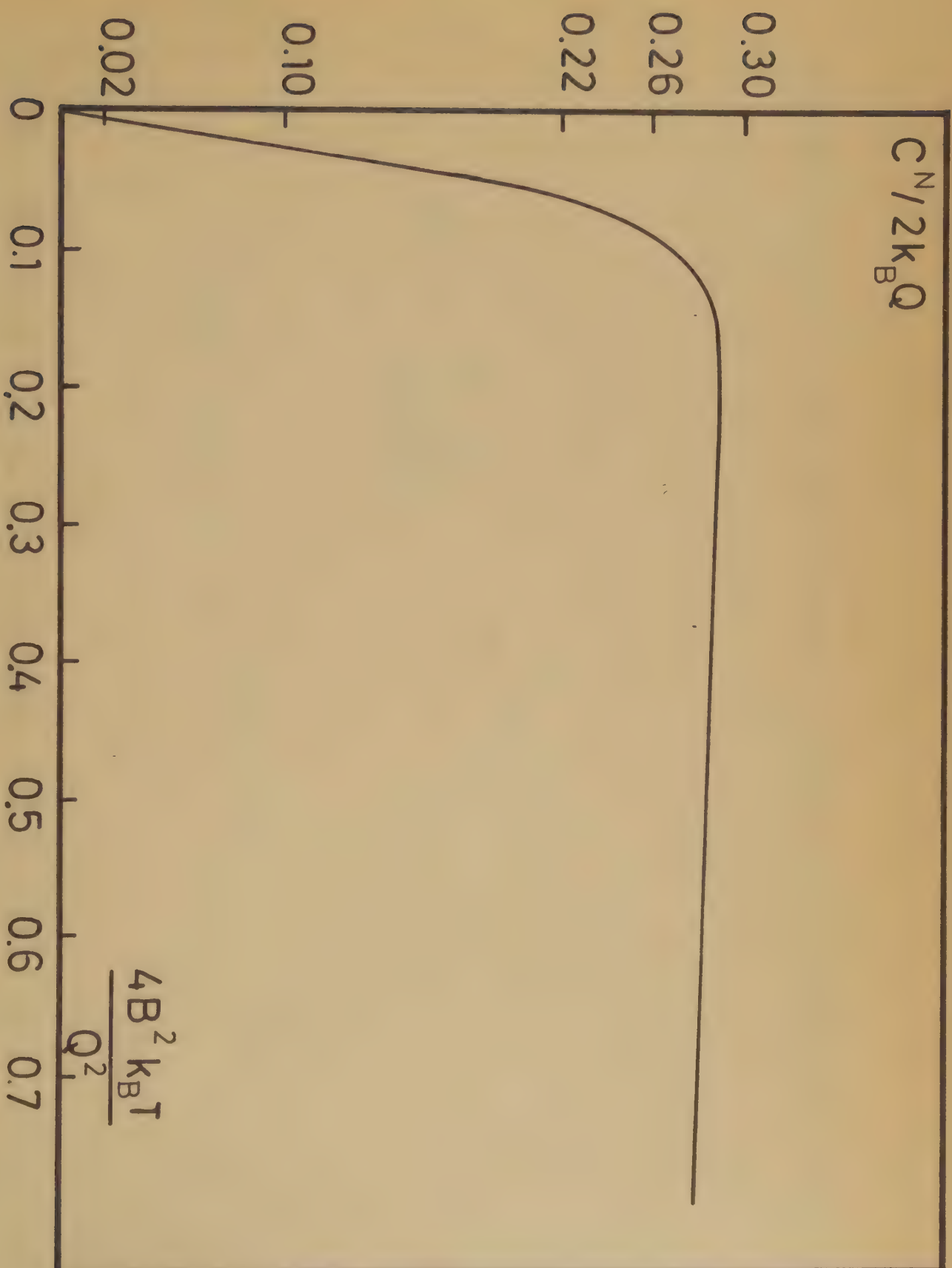
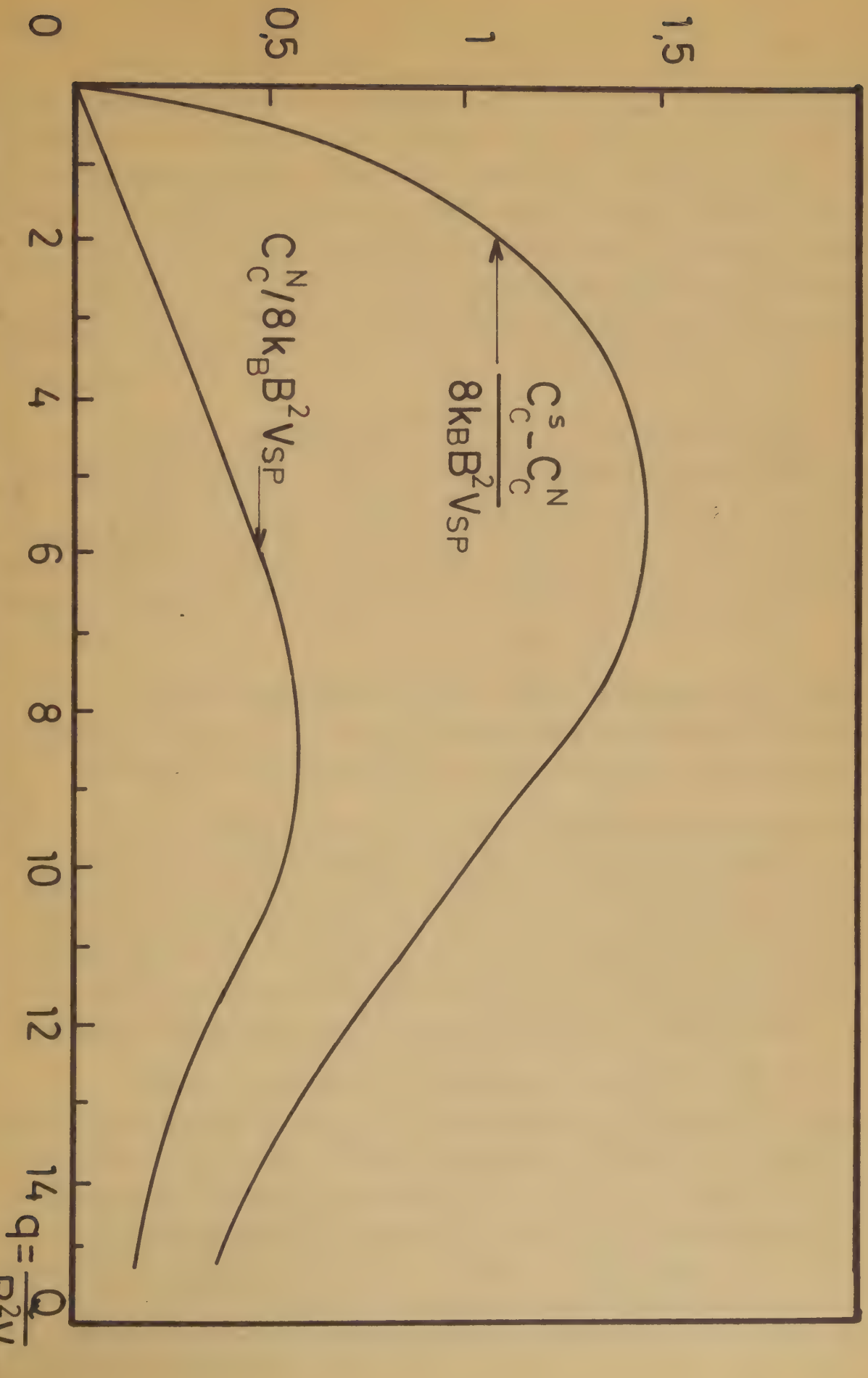


FIG : 24

Contribution d à la chaleur spécifique de la phase normale

Fig. 25 : c_c^N et c_c^S , contributions d à la chaleur spécifique de la phase normale et



La valeur empirique de la discontinuité $C_c^S - C_c^N$ dans V_3Si ⁽⁸⁵⁾, V_3Ga ⁽⁸⁶⁾, Nb_3Sn ⁽⁸⁷⁾, est en bon accord avec celle du calcul qui utilise les paramètres B , V , Q avec les valeurs données par les mesures de T_c (et de T_0). Une analyse numérique complète de la chaleur spécifique doit tenir compte de la difficulté à séparer de celle des phonons, la contribution électronique à la chaleur spécifique totale de la phase normale. Dans notre modèle la loi classique $\gamma T + \beta T^3$ n'est généralement pas valable à T_c , non seulement à cause du terme de chaleur spécifique électronique, mais aussi à cause du terme des phonons. Les modes de vibration, excités près de T_c , ont des fréquences fortement dépendantes de la température. Ceci se traduit par une dépendance de β avec T qui n'est pas toujours négligeable. Cependant, ce raisonnement n'est en général pas valable très près de la transition martensitique.

Les résultats empiriques ^(88,85,86,87,89) ont semblé confirmer la loi classique de la phase normale. A l'aide de cette loi, Kunzler a essayé d'extrapoler vers 0°K, le résultat de la phase normale. Il a ainsi déterminé une entropie pour l'état normal à T_c . L'entropie trouvée sans V_3Si s'avère être de 10% trop faible pour pouvoir être égale à l'entropie de la phase supraconductrice à T_c . La différence dans Nb_3Sn est de 14% ⁽⁸⁷⁾. La loi $\gamma T + \beta T^3$ n'est donc pas valable, comme le prévoit notre modèle.

La chaleur spécifique d'un grand nombre de composés A_3B a été mesurée récemment par Spitzli ⁽⁸⁹⁾. Pour V_3Si stoechiométrique, cet auteur a pu obtenir avec un β empirique pratiquement constant, un bon accord entre ses mesures et la loi $\frac{k_B Q}{2} + \beta T^3$. Les valeurs de Q et de β ainsi déterminées, correspondent raisonnablement bien aux résultats préliminaires de Bonnerot ⁽¹⁶⁾. Spitzli a comparé le reste de ses résultats à la loi classique car il n'avait pas de critère sûr pour déterminer, parmi les composés qu'il a examinés, ceux dont le système électronique n'est pas dégénéré. Même ainsi, il obtient un accord qualitatif général avec notre modèle. La majorité de ses composés n'a probablement pas une chaleur spécifique électronique $C^N(T)$ qui se sature pour des températures de l'ordre de 10°K à 30°K.

Spitzli n'a pas essayé de déterminer le rapport $C_c^S - C_c^N / C_c^N$ pour les échantillons étudiés. Ce rapport est sans dimensions, et ses valeurs calculées sont données par la figure (21). Il doit généralement différer de la valeur BCS 1,52. Il dépend assez fortement du paramètre q et de lui seul. Nos prédictions concordent avec l'analyse préliminaire que Bonnerot a faite sur les polycristaux de vanadium-silicium, y compris le monocristal de Kunzler, et dans laquelle $C_c^S - C_c^N / C_c^N$ varie entre 4,7 et 2,0 ⁽¹⁶⁾. Il faudrait cependant reconsidérer ces résultats expérimentaux à l'aide d'une gamme d'échantillons monocristallins dont la transition supraconductrice est mieux définie.

L'extrapolation $\gamma T + \beta T^3$ donne ⁽⁸⁶⁾ pour V_3Ga , $C_c^S - C_c^N / C_c^N = 1,87$.

Cette valeur est de 20% plus forte que celle de BCS. Une interprétation consistante peut être donnée à ce chiffre en attribuant $^*q \approx 9$ à V_3Ga .

Un effort expérimental supplémentaire devrait permettre d'aboutir à des conclusions plus probantes. Une étude élastique, menée simultanément aux autres mesures, serait très intéressante car elle permettrait de séparer les composés A_3B "anormaux" $T_c \gtrsim T_F^O$ de ceux pour lesquels $T_c \lesssim T_F^O$. De plus on pourrait obtenir ainsi ⁽¹⁵⁾ de façon indépendante, la température de Debye $\theta_D(T)$ qui est importante pour l'analyse de la chaleur spécifique des composés A_3B qui présentent une anomalie élastique.

Une analyse théorique de la chaleur spécifique, plus complète que la nôtre, devrait inclure en plus de la renormalisation des phonons, la renormalisation des électrons dans l'état normal due au couplage électron-phonon. Nos estimations, bien que grossières, indiquent toutefois que l'introduction de cette correction ne devrait pas changer qualitativement nos résultats.

L'autre manifestation de la loi BCS des états correspondants est la relation $2 \Delta_0 = 3,5 k_B T_c$, où Δ_0 est le gap au niveau de Fermi, à 0°K. Le gap empirique qui est mesuré sur la surface d'un échantillon de Nb_3Sn est fortement anisotrope ⁽⁶³⁾. Le rapport maximum des gaps est $\frac{\Delta_0(100)}{\Delta_0(111)} \approx 2,8$. Si on introduit le gap moyen qui a servi à déterminer $C_c^S - C_c^N$, on obtient par notre modèle $2 \Delta_0 = 3,8 k_B T_c$. C'est la valeur maximale du rapport $\frac{2 \Delta_0}{4 k_B T_c}$ que notre modèle permet d'obtenir. Un pic fonction δ -Dirac donnerait ^(15,23) au contraire le résultat bien connu de Thoulless ⁽⁹¹⁾ $2 \Delta_0 = 4 k_B T_c$. Les mesures d'absorption infrarouge indiquent $2 \Delta_0 = 3,77 k_B T_c$, ce qui est en accord avec notre prédiction. Une observation similaire a été faite ⁽⁹³⁾ dans V_3Si .

D'autres relations de la loi des états correspondants ont également été examinées ⁽¹⁵⁾. Nous ne les discuterons pas ici car l'écart par rapport à la valeur BCS est soit trop faible, soit inaccessible à l'expérience de façon directe.

* Des expériences de Junod et al. ⁽⁹⁰⁾ viennent de confirmer que la chaleur spécifique électronique de la phase normale de V_3Ga se sature au-dessus, et près de T_c (cf. fig. (26)).

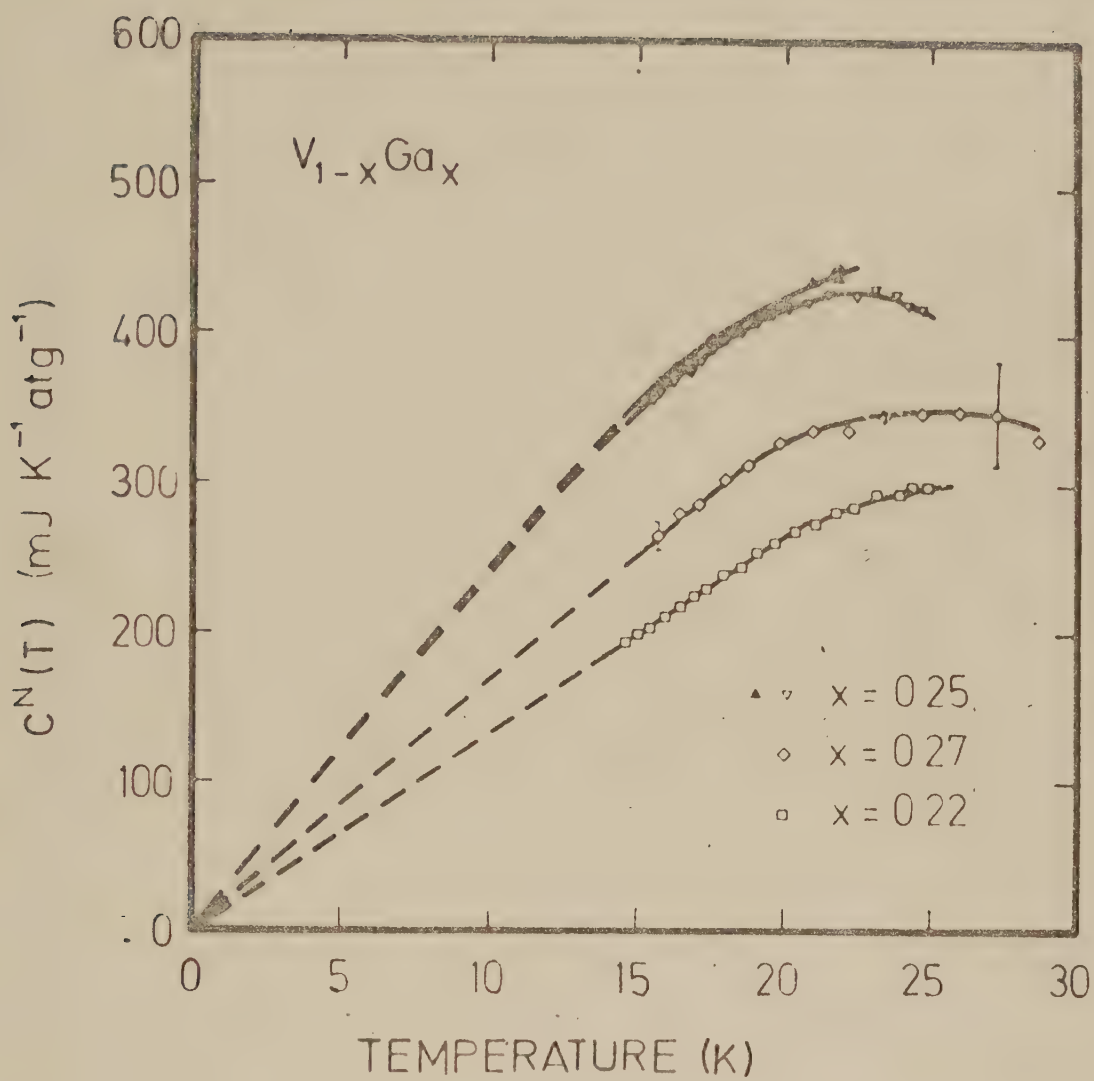


FIG : 26

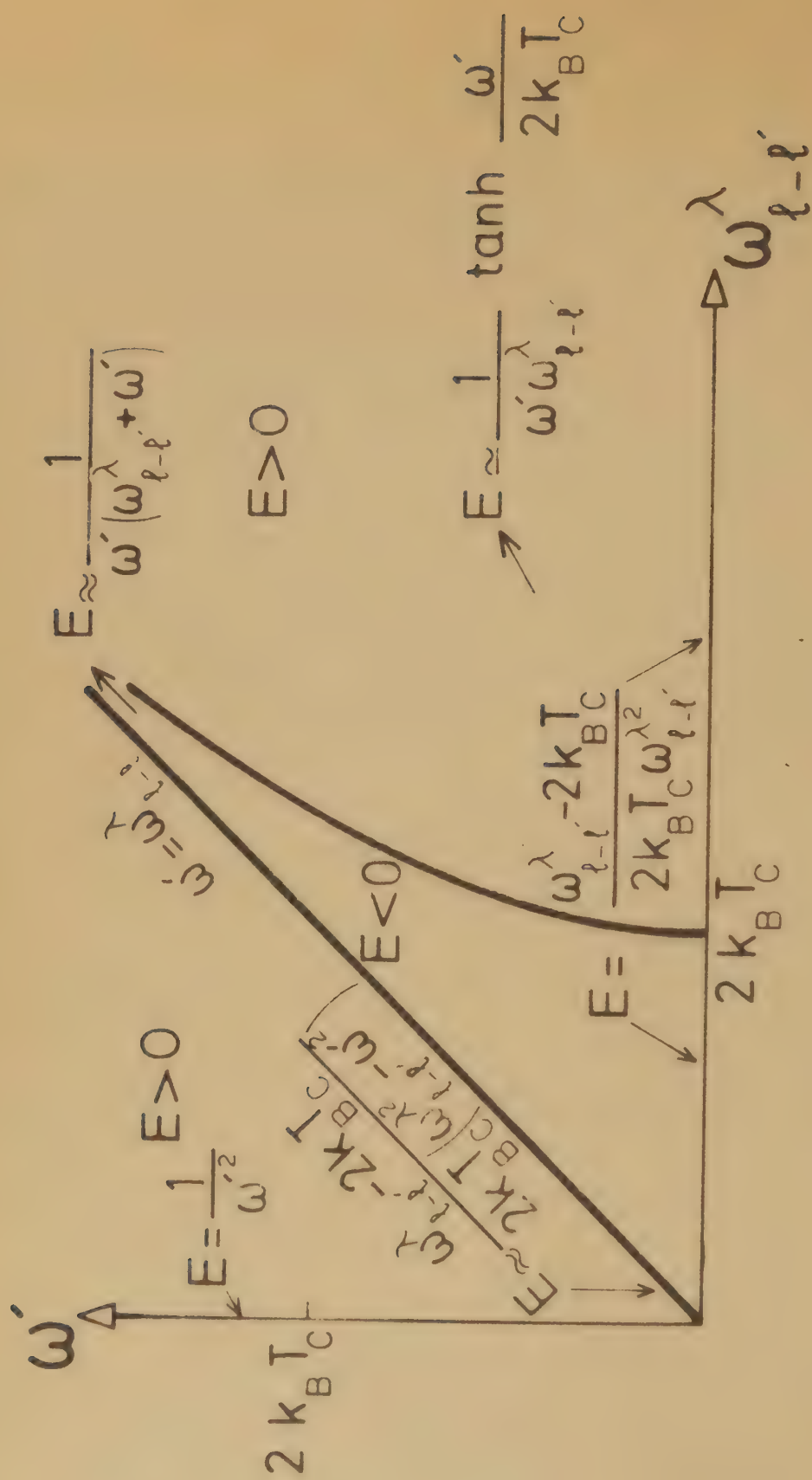


FIG : 27

III - 5. COUPLAGE SUPRACONDUCTEUR AU VOISINAGE DES SINGULARITES DE VAN HOVE

L'équation BCS (III.6) n'est qu'une simplification d'une équation plus complète (94, 95) qui tient compte des effets de retard dans l'interaction attractive. Le gap au niveau de Fermi près de T_c est donné dans la limite du couplage faible par l'équation linéarisée

$$\bar{\Delta}_{ph} = \frac{1}{2} \int n(\omega') d\omega' \int_{E_F} \frac{d\sigma}{v_\ell} \int_{E_F} \frac{d\sigma'}{v_{\ell'}} \sum_v \frac{|I_{\ell, \ell'}^v|^2 \Delta_{\ell'}}{M \omega_{\ell-\ell', v}} E(\omega', \omega_{\ell-\ell', v}) / \int \frac{d\sigma}{v_\ell} \int \frac{d\sigma'}{v_{\ell'}} \quad (III.7)$$

Δ_{ℓ} est le gap total, et $\bar{\Delta}_{ph}$ la contribution des phonons au gap, au niveau de Fermi, moyennée sur toutes les directions.

$$\bar{\Delta}_{ph} = \int_{E_F} \frac{\Delta_{\ell}^{ph}}{v_\ell} d\sigma \quad (III.8)$$

Les contributions au gap III.7 diffèrent suivant qu'elles proviennent de la région $\omega' > \omega_D$ ou de la région $\omega' < \omega_D$. Lorsque $\omega' > \omega_D$, les effets de retard et le type de couplage électron-phonon utilisé font que la contribution des phonons acoustiques de grande longueur d'onde est faible. Lorsque $\omega' < \omega_D$, un raisonnement analogue montre que les phonons de fréquence $\omega_{\ell-\ell', v} \lesssim 2 k_B T_c$ ne contribuent pas constructivement à la supraconductivité. Le comportement de l'expression

$$E(\omega', \omega_{\ell-\ell', v}) = \frac{\omega_{\ell-\ell', v} \operatorname{th}(\omega' / 2k_B T_c) - \omega'}{\omega' (\omega_{\ell-\ell', v}^2 - \omega'^2)} = E(-\omega', \omega_{\ell-\ell', v})$$

est montré par la figure (27). Nous voyons que dans la région $\omega_{\ell-\ell', v} \gtrsim 2k_B T_c$ E peut être grossièrement remplacé par

$$E \approx \frac{1}{\omega' \omega_{\ell-\ell', v}} \operatorname{th} \frac{\omega'}{2k_B T_c},$$

si ω' est petit. Les phonons qui ont $\omega_{\ell-\ell', v} \lesssim 2k_B T_c$ contribuent par contre, négativement au gap, et cette contribution est faible.

L'anomalie élastique des modes de cisaillement dans les composés A_3B , à T_c élevée, n'est forte que pour les vecteurs d'onde $|s| \lesssim 2\lambda_F(T) \lesssim 2\lambda_F^0$. Les fréquences correspondantes sont plus faibles que $2k_B T_c$. Il n'est par conséquent pas correct d'attribuer, avec McMillan⁽¹¹⁾, les T_c élevées dans les composés A_3B , aux phonons de cisaillement mous. Ceci explique en partie le paradoxe de la faible variation de T_c dans la transition martensitique où les vitesses ultrasonores des modes de cisaillement (fortement couplés aux électrons) subissent de fortes variations.

Seul le gap au niveau de Fermi est important lorsque le niveau de Fermi se trouve près d'une singularité de Van Hove prononcée, qui correspond aux points de Van Hove isolés sur la surface énergétique. Près de l'énergie de Van Hove la densité d'états peut être décomposée en

$$n(\omega') \approx \sum_p n_p(\omega') \quad , \quad (\text{III.10})$$

où $n_p(\omega')$ représente la contribution de la surface énergétique au voisinage de la singularité de Van Hove p .

Si $\sum_v \frac{M^2 |I_{\ell, \ell'}^v|^2}{M \omega_{\ell-\ell', v}^2} \frac{\Delta_{\ell'}^{ph}}{\Delta_{ph}}$ est une fonction lentement variable de ℓ et ℓ' , caractérisée

par une valeur moyenne V_{pq} , avec ℓ et ℓ' près de la singularité de Van Hove et $\omega_{\ell-\ell', v} > 2 k_B T_c$, l'équation (III.3) devient

$$v_{sp}^{ph}(0) \approx \frac{\sum_{pq} n_p(0) n_q(0) V_{pq}}{\sum_{pq} n_p(0) n_q(0)} \quad . \quad (\text{III.11})$$

Pour obtenir ce résultat on se sert du fait que la vitesse de Fermi s'annule aux singularités de Van Hove. On remarque que la factorisation dans le numérateur est approximative car la condition $\omega_{\ell-\ell', v} > 2 k_B T_c$ ne permet pas d'effectuer indépendamment l'une de l'autre les intégrations sur ℓ et ℓ' . $v_{sp}^{ph}(0)$ de l'équation (III.11) ne dépend pas de la densité d'états si les points p sont équivalents. Ainsi peut-on souvent traiter v_{sp}^{ph} comme une constante d'intégration, et réduire l'équation (III.7) à la forme simplifiée (III.6).

La valeur de la vitesse de Fermi dans le modèle Labbé-Friedel est constante sur toute la surface énergétique, et les singularités de Van Hove dans le modèle de Labbé-Friedel ne peuvent correspondre à des points isolés sur cette surface. La séparation de McMillan (du § III.2) semble donc justifiée dans ce cas.

On peut s'attendre à une valeur de $n_F \langle I^2 \rangle$ relativement faible car elle est proportionnelle à l'énergie de cohésion d'une bande presque vide

$E_c^d \sim |J(E_F - 2J)|^{1/2}$. $n_F \langle I^2 \rangle$ est faible, car le couplage électron-phonon qui intervient, ne dépend que du petit transfert de moment cristallin le long des chaînes qui a été acquis par l'électron dans la diffusion sur la surface de Fermi. Par contre $\langle \omega^2 \rangle$ correspondant n'est pas nécessairement faible car les fréquences de phonons ne dépendent pas que de la petite composante du transfert de moment cristallin le long des chaînes. Elles dépendent aussi des deux autres qui doivent être moyennées. Cette moyenne exclut les phonons pour lesquels $\omega_{l-l',v}^v \lesssim 2 k_B T_c$.

Le comportement de $n_F \langle I^2 \rangle$ en fonction de E_F est alors indicatif pour le comportement de $n(\omega') V_{sp}^{ph}(\omega')$ en fonction de ω' lorsque ω' est petit. $V_{sp}^{ph}(\omega')$ ne peut être traité comme une constante d'intégration, et l'approximation (III.6) n'est pas justifiée.

Pour choisir entre le type d'approche par les équations (III.11) et (III.6) ou celui par la séparation de McMillan (III.4) avec une extension aux ω' différents de zéro, il faudrait avoir une connaissance plus précise du spectre des électrons au voisinage des singularités de Van Hove, du couplage des électrons aux phonons optiques (car $2 k_B T_c$ est élevée), et des valeurs de $\langle \omega^2 \rangle$.

Nous ne pouvons que discuter (cf. l'appendice) deux modèles très simplifiés correspondants aux deux types d'approche. Le comportement de V_{sp} semble dépendre de la dimensionalité du système électronique plus critiquement que le comportement du pic prononcé de la densité d'états. En effet, les singularités de Van Hove persistent dans un réseau pluridimensionnel ordonné. La forme du pic de Labbé-Friedel est modifiée⁽³⁸⁾ par l'introduction du couplage interchaîne. Cependant, lorsque le pic est plus étroit que $k_B T_c$, cette modification ne remet pas en cause l'existence du maximum de T_c sur l'échelle des remplissages du pic. Ce maximum s'obtient pour V_{sp} constant.

Les considérations de ce paragraphe ne permettent pas d'attribuer de façon décisive la transition supraconductrice des composés A_3B au couplage d-d considéré. Cependant les signes de variation de T_c avec la pression sont presque toujours les mêmes dans A_3B et dans le métal de transition correspondant⁽⁸⁰⁾. Pour ce dernier, l'interaction considérée s'est montrée suffisante. On peut donc penser qu'un modèle de bandes plus sophistiqué permettrait d'attribuer définitivement la supraconductivité des composés A_3B au type de couplage électron-phonon présenté ici.

CONCLUSION

L'approximation des liaisons fortes a permis de comprendre deux phénomènes empiriques liés au couplage électron-phonon dans la bande d : l'instabilité élastique des composés A_3B due au cisaillement et la supraconductivité des métaux de transition. La compréhension est plus que qualitative, et des ordres de grandeur très satisfaisants ont pu être donnés.

La théorie apparaît bien unifiée. Les deux phénomènes sont étudiés à partir d'un couplage électron-phonon selfconsistant qui est conceptuellement le même pour les composés A_3B et les métaux de transition. On se trouve en présence d'un système couplé d'électrons et phonons pour lequel la connaissance du couplage permet de calculer la renormalisation.

L'explication de l'instabilité cristalline des composés A_3B par Labbé et Friedel, s'insère ainsi dans le cadre d'une théorie plus générale et d'un aspect formel familier. L'instabilité des composés A_3B apparaît être un phénomène de même nature que l'anomalie de Kohn qui a été discutée dans ce texte parallèlement au cisaillement homogène. Le calcul des constantes élastiques des métaux de transition a donné (19, 26) des résultats moins clairs. En effet, la contribution de la bande d aux constantes élastiques n'est pas aussi fortement dominante dans ce cas qu'elle ne l'est aux modes de cisaillement des composés A_3B anormaux.

La théorie explique bien les grandeurs des constantes de couplage supraconductrices dans les métaux de transition pour lesquels nos approximations géométriques ne semblent pas essentielles. Seuls des modèles de bandes électroniques et vibrationnelles, ultrasimplifiés, ont été examinés. Ainsi, probablement à cause de difficultés d'origine "géométrique", on n'a pu faire un calcul précis de la supraconductivité dans les composés A_3B . Faute d'une valeur théorique précise du couplage supraconducteur dans ces composés, on a dû introduire un paramètre semi-empirique. Une théorie du type BCS qui utilise un tel paramètre de couplage, montre un accord satisfaisant avec les expériences. Ainsi les hautes températures de transition supraconductrice, dans ces composés, sont attribuables à la formation

d'un pic dans la densité d'états des électrons d, près du niveau de Fermi, et non à un couplage électron-phonon particulièrement fort ou aux fréquences anormalement basses de certains phonons.

Les situations simples ont pu être traitées à partir des "premiers principes". L'extension aux situations géométriques plus compliquées n'a pas été examinée, mais repose sur les concepts établis par la formulation générale de la théorie du couplage électron-phonon. Cette formulation a en effet permis de résoudre les problèmes liés à la définition des excitations élémentaires et de leur couplage dans la limite du couplage fort.

A P P E N D I C E

Commençons par considérer un modèle schématique dans lequel il n'y a qu'un seul système de chaînes parallèles. On suppose, comme dans le modèle de Labbé et Friedel, que ces chaînes sont découplées au niveau des électrons d. Les vibrations stationnaires des atomes qui appartiennent aux différentes chaînes sont, par contre, supposées cohérentes. Pour des considérations qualitatives on peut utiliser le spectre isotrope de Debye $\omega_{sv}^{-1} = \frac{c|s|}{a_0}$, (c étant la vitesse du son) en sachant, (cf. § III.5,) que les phonons acoustiques de basse fréquence $\omega_{\ell-\ell',v} < 2 k_B T_c$ sont exclus de l'interaction attractive supraconductrice. Le couplage électron-phonon (I.21) ne dépend que du recouvrement intr chaîne et du transfert du moment cristallin le long des chaînes, dans l'approximation des chaînes indépendantes. Ceci se traduit, (cf. § III.5) par un couplage supraconducteur proportionnel à l'énergie de cohésion de la bande presque vide. $\langle \omega^2 \rangle$ est déterminée en effectuant l'intégration (III.3), dans notre modèle. Si l'on tient compte des processus Umklapp, on trouve que

$$n_F V_{sp}^{ph}(0) \approx \frac{4}{\pi^3} \frac{a_0^2 q_0^2}{n_F M c^2} \left[\text{Log} \frac{\rho_D^2}{\rho_I^2} - \frac{2}{\pi^2} (\rho_D - \rho_I) + \frac{\rho_D^2 - \rho_I^2}{2 \pi^3} \right] \quad (A.1)$$

ρ_D représente la coupure de Debye, et ρ_I la coupure inférieure qui tient compte de l'exclusion des phonons de basse fréquence.

$$\rho_I \approx \frac{2 k_B T_c}{\hbar c a_0} - 1 \quad (A.2)$$

L'équation (A.1) n'est valable que si

$$\rho_D \gg \rho_I \gg 2 \ell_F ,$$

condition qui est remplie pour les valeurs habituelles des paramètres.

Lorsque $M c^2 \approx 20 \text{ eV}$, $n_F \approx 3 \text{ états/eV spin}$, $a_0 q_0 \approx 3$,

$$\rho_D \approx \pi , \text{ et } \rho_I \approx 0.3 ,$$

$$n_F V_{sp}^{ph}(0) \approx 0.1 .$$

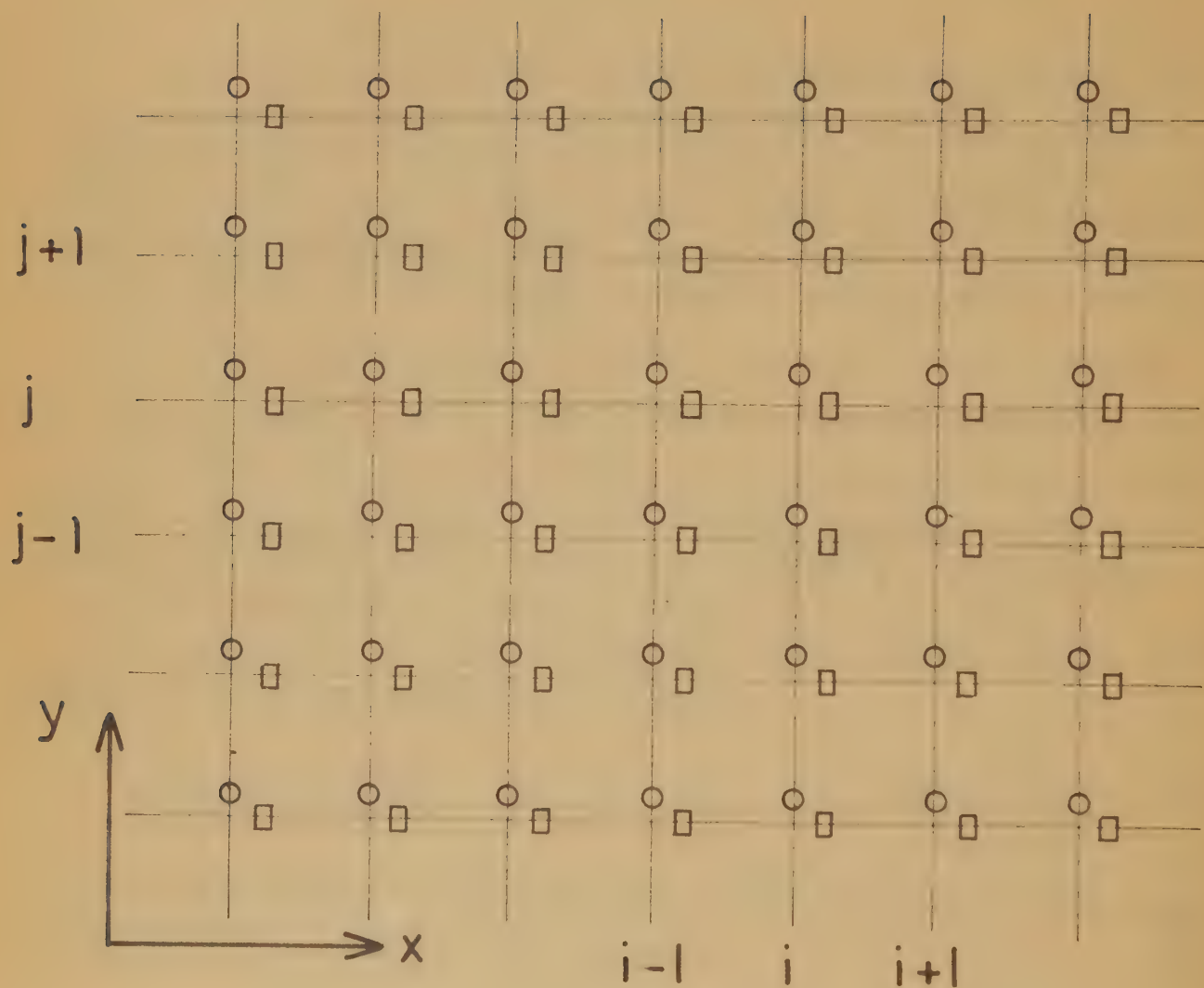
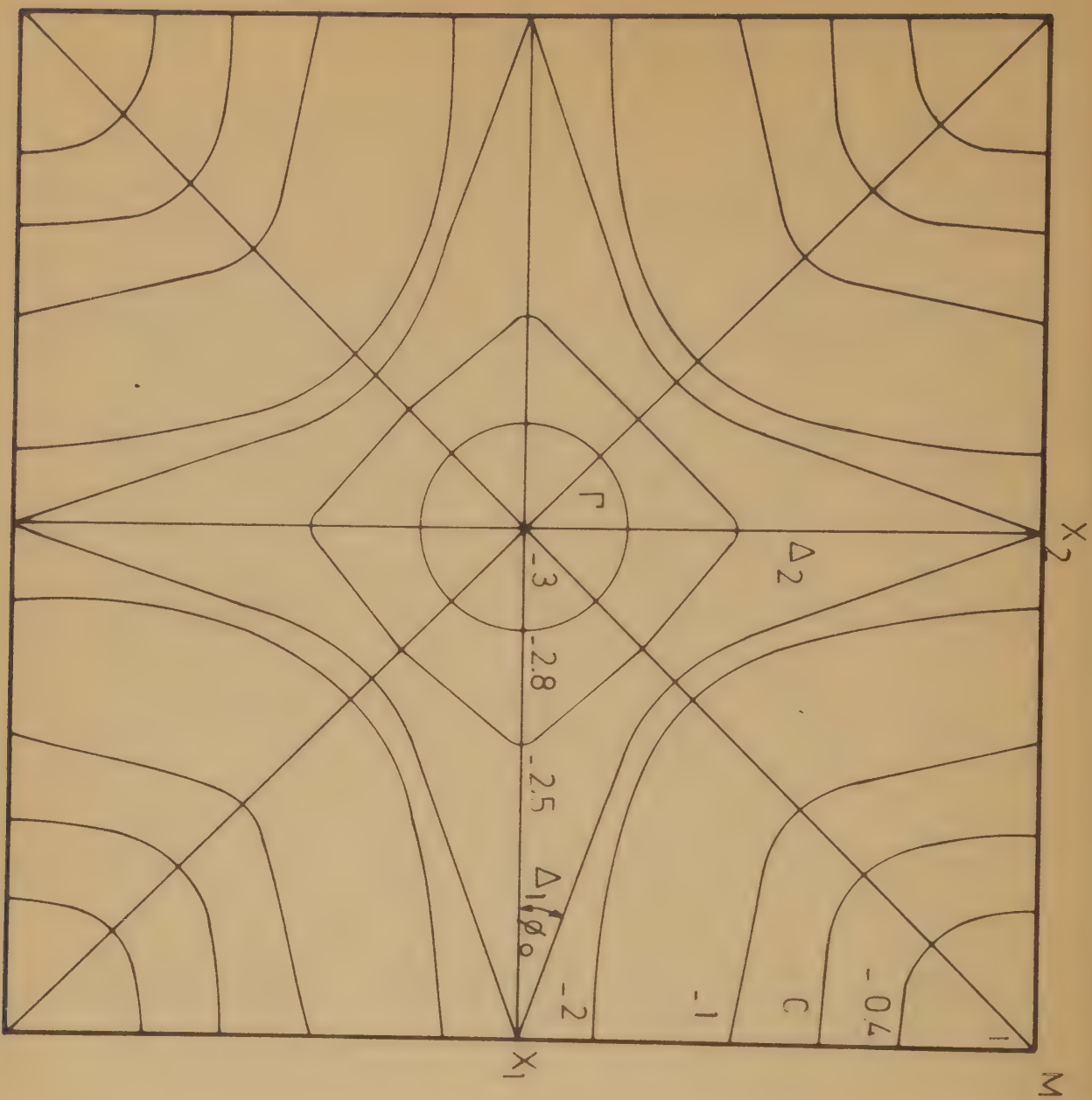


FIG: 28

Chaînes du modèle de Weger

○ atomes de la famille i

□ atomes " j



Bande B
FIG. 75

Cette estimation ^{numérique} est cependant trop grossière pour écarter ou admettre , de façon définitive, une équation du type (A.1). Mais cette équation est contradictoire avec l'ensemble d'arguments avancés au § III.3 en faveur d'une température T_c élevée qui résulte de la formation du pic dans la densité d'états. On pense donc à généraliser ce modèle.

Une généralisation possible du modèle consiste à introduire le recouvrement interchaîne. On utilisera un modèle ⁽³⁸⁾ de Weger.

Weger considère deux familles de chaînes visibles sur la figure (28). Il introduit l'intégrale de recouvrement intrachaîne J ainsi que le recouvrement interchaîne entre les voisins, J_2 . Ce dernier diffuse l'électron d'une chaîne à l'autre. Si $|J_2| > k_B T_c$, ω_D les paires de Cooper doivent être construites à l'aide des états qui diagonalisent l'hamiltonien qui inclut J_2 . Les bandes A, B correspondantes sont données par Weger :

$$E_{\ell}^B = 2 J \left[\beta_{\ell}^2 \cos \ell_x + \alpha_{\ell}^2 \cos \ell_y \right] - 2 J_2 \alpha_{\ell} \beta_{\ell} \quad . \quad (A.3)$$

β_{ℓ}^2 et α_{ℓ}^2 sont les probabilités de présence de l'électron de la bande B, dans les deux familles de chaînes de direction respectivement x et y.

$$\alpha_{\ell}^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{J_2^2}{J_2^2 + J^2 (\cos \ell_x - \cos \ell_y)^2} \right\}^{1/2} \quad . \quad (A.4)$$

La bande B est montrée par la figure (29) où le signe dans α_{ℓ}^2 change lorsqu'on passe de l'axe Δ_1 à l'axe Δ_2 . E_{ℓ}^A s'obtient en remplaçant α_{ℓ} par $-\beta_{\ell}$ et β_{ℓ} par $-\alpha_{\ell}$ dans l'équation (A.3). Le bas des bandes A, B se trouve au point Γ , le haut des bandes au point M.

$$\begin{aligned} E_{\Gamma}^{A,B} &= 2 J \pm |J_2| \\ \alpha_{\Gamma}^2 &= \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (A.5)$$

Il existe une singularité de Van Hove aux quatre points dégénérés $X_1, \dots, X_4$, et à l'énergie

$$E_X = \pm |2J| \sqrt{1 + \frac{J_2^2}{4J^2}} \quad (A.6)$$

Cette singularité est très prononcée pour $|J_2| \lesssim |J|$. Dans cette situation

$$E_X^{A,B} \approx \pm |2J|$$

et, si la distance du niveau de Fermi E_F au pic à E_X est suffisamment petite, les deux bandes ne sont pas dégénérées autour de E_F . On a pour la bande B, aux points X_1, X_3 ,

$$\frac{\beta_{X_1}^2}{\alpha_{X_1}^2} \approx \frac{J_2^2}{16 J^2} \quad (A.7)$$

On a l'inverse aux points X_2, X_4 . L'électron se trouve principalement dans la famille de chaînes perpendiculaire à l'axe Δ considéré. Les énergies à X_1 et X_2 dépendent des recouvrements J dans les directions respectivement y et x . Le modèle contient donc les modes mous [11] transversaux et la transition martensitique du réseau carré au réseau rectangulaire.

Si l'on néglige les variations de J_2 avec la distance, le couplage électron-phonon s'écrit

$$I_{\ell, \ell'}^{v,B} = \beta_{\ell} \beta_{\ell'} I_{\ell_x, \ell_x}^v + \alpha_{\ell} \alpha_{\ell'} I_{\ell_y, \ell_y}^v, \quad (A.8)$$

où $I_{\ell_{\alpha}, \ell_{\alpha'}}^v$ est la version unidimensionnelle de l'équation (I.21), à condition de remplacer $\vec{\epsilon}_{sv}$ par le déplacement des atomes $\vec{\epsilon}_{ov}^{(\alpha)}$ dans la famille α . On montre facilement à partir de cette équation que $V_{X_1 X_1} = V_{X_2 X_2}$ si le réseau est carré, que le processus Umklapp entraîne $V_{X_1 X_1} = V_{X_3 X_3}$, et que $V_{X_1 X_2} \approx 0$. Cette dernière relation assure "la constance" de T_c dans la transition martensitique.

On se propose d'estimer $V_{X_1 X_1}$ en négligeant la restriction $\omega_{\ell-\ell'}, v \geq 2 k_B T$.

Les conditions de validité de cette approximation n'ont pas été examinées mais il est évident qu'elle est au moins valable pour T_c petit. Posons $\ell \equiv X_1$ et faisons tendre ℓ' vers X_1 le long de la ligne E_X . Cette ligne forme avec l'axe Δ_1 un angle ϕ_0 tel que

$$\operatorname{tg} \phi_0 = \frac{\ell_y'^2}{(\pi - \ell_x')^2} \Big/ \frac{E_X}{\beta_{X_1}^2} \approx 2 \frac{\beta_{X_1}^2}{\beta_{X_1}^2}, \quad (\text{A.9})$$

et par symétrie du réseau on a

$$2 M \hbar^2 \omega_{\ell-\ell',v}^2 = \frac{M}{2a_0^2} c_{\phi,v}^2 [(\ell_x - \ell'_x)^2 + (\ell_y - \ell'_y)^2] \quad (\text{A.10})$$

M représente la masse d'un atome et $c_{\phi,v}$ la vitesse du son dans la direction ϕ . En combinant les équations (I.21), (A.8) et (A.9), on trouve que

$$V_{X_1 X_1} \approx \frac{16 a_0^2 q_0^2 J^2}{M c_{\phi_0}^2} \alpha_{X_1}^2 \beta_{X_1}^2 \quad (\text{A.11})$$

$c_{\phi_0}^{-2}$ représente la vitesse moyenne, soit

$$c_{\phi_0}^{-2} = \sum_v \left(\frac{\vec{\epsilon}_{\phi_0,v} \cdot \vec{a}_0}{a_0} \right)^2 c_{\phi_0,v}^{-2} \quad (\text{A.12})$$

La vitesse du mode très mou [11] n'apparaît pas dans l'équation (A.11) car $\phi_0 \ll \pi/4$. J disparaît de l'expression (A.11) du fait de l'équation (A.7), et $V_{X_1 X_1}$ est proportionnel à J^2 . Ceci est une propriété du modèle à deux dimensions. Si dans un calcul similaire à trois dimensions la disparition de J n'est pas aussi complète, le pic dans la densité d'états doit être moins singulier.

Ainsi peut-on penser que l'occupation du pic dans la densité d'états n'est pas la seule à jouer un rôle important dans la détermination de la température critique maximale de ^{la} supraconductivité ^{critique} de systèmes quasis dimensionnels. Il faut aussi tenir compte de l'influence probable du rapport J/J_2 .

REFERENCES

- 1) J. FRIEDEL, Transitional Metals, dans Physics of Metals I, Electrons, Ed. J.M. ZIMAN
Cambridge University Press (1969).
- 2) K.A. GSCHNEIDNER, Sol. St. Physics 16, 275 (1964).
- 3) B.T. MATTHIAS, Summer School of Superconductivity, McGill Univ., Montreal 1968.
- 4) G. GLADSTONE, M.A. JENSEN, J.R. SCHIEFFER, Superconductivity, ch. 13, Ed. R.D. Parks,
Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1969).
- 5) J.W. GARLAND Jr. Phys. Rev. Letters 11, 114 (1963).
- 6) L.Y.L. SHEN, Phys. Rev. Letters 24, 1104 (1970).
- 7) G.F. HARDY, J.K. HULM, Phys. Rev. 93, 1004 (1954).
- 8) B.T. MATTHIAS, T.H. GEBALLE, R.H. WILLENS, E. CORENZWIT, G.W. HULL, Phys. Rev.
95, 1435 (1954). B.T. MATTHIAS, Science, 156, 645 (1967).
- 9) L.R. TESTARDI, T.B. BATEMAN, A. REED, W.G. CHIRBA, Phys. Rev. Letters 15, 250 (1965).
L.R. TESTARDI, T.B. BATEMAN, Phys. Rev. 154, 402 (1967).
- 10) J. LABBE, J. FRIEDEL, Journ. Physique, 27, 153 et 303 (1966).
- 11) W.L. Mc MILLAN, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
- 12) S. BARIŠIĆ, J. LABBE, J.P.C.S. 28, 2477 (1967).
- 13) J. LABBE, S. BARIŠIĆ, J. FRIEDEL, Phys. Rev. Letters 19, 1039 (1967).
- 14) S. BARIŠIĆ, P.G. de GENNES, Sol. St. Comm. 6, 281 (1968).
- 15) S. BARIŠIĆ, Thèse de 3ème Cycle, Orsay 1968.
- 16) J. BONNEROT, J. HALLAIS, S. BARIŠIĆ, J. LABBE, J. Physique 30, 701 (1969).
- 17) S. BARIŠIĆ, S. MARČELJA, Sol. St. Comm. 7, 1395 (1969).
- 18) S. BARIŠIĆ, Rev. Phys. Appl. 4, 545 (1969).
- 19) S. BARIŠIĆ, J. LABBE, F. CYROT-LACKMANN, J. Physique 30, 955 (1969).
- 20) S. BARIŠIĆ, J. LABBE, J. FRIEDEL, Phys. Rev. Letters 25, 919 (1970).
- 21) S. BARIŠIĆ, Phys. Letters 3, 188 (1971).
- 22) S. BARIŠIĆ, Phys. Rev., à paraître.
- 23) S. BARIŠIĆ, Phys. Rev. à paraître.
- 24) S. BARIŠIĆ, Sol. St. Comm., à paraître.
- 25) J. FRIEDEL, Trans. AIME, 230, 616 (1964).
- 26) A.A. OVCHINNIKOV, Sov. Phys. Sol. St. 7, 664 (1965).

- 27) J. LABBE, J. Physique 29, 195 (1968).
- 28) T.K. MITRA, J. Phys. C, 2, 52 (1969).
- 29) F. DUCASTELLE, F. CYROT-LACKMANN, J.P.C.S., 29, 1253 (1971).
- 30) S. PRAKASH, S.K. JOSHI, Phys. Rev. B, 2, 915 (1970).
- 31) F.A. JOHNSON, Proc. Roy. Soc. 310 A, 79 (1969).
P.D. DE CICCIO, F.A. JOHNSON, Proc. Roy. Soc. 310A, 111 (1969).
- 32) E.G. BROVMAN, Yu. KAGAN, A. KHOLAS, J.E.T.P. 30, 883 (1970).
C.J. PETHICK Phys. Rev. B, 2, 1789 (1970).
- 33) L.J. SHAM, J.M. ZIMAN, Sol. St. Phys. 15, 221 (1963).
- 34) V. HEINE, M.L. COHEN, D. WEARIE, Sol. St. Phys. 24, (1970).
- 35) R. PICK, A. BLANDIN, Phys. Kondens. Materie, 3, 1 (1964).
- 36) Yu. A. BYCHKOV, L.P. GORKOV, J.E. DZJALOSHIASKII, J.E.T.P. 23, 518 (1966).
- 37) E. KATS, J.E.T.P. 28, 305 (1969).
- 38) M. WEGER, J.P.C.S. 31, 1621 (1970).
- 39) J. LABBE, Thèse, Orsay 1968 (publiée en partie dans Phys. Rev. 158, 647 (1967),
Phys. Rev. 172, 451 (1968),
et dans les références mentionnées ici).
- 40) D.C. MATTIS, W.D. LANGER, Phys. Rev. Letters 25, 376 (1970).
- 41) H.C. LONGUET-HIGGINS, L. SALEM, Proc. Roy. Soc. A 251, 172 (1959).
- 42) C. TRIC, J. Polymer Sc. C 29, 119 (1970).
- 43) T. HOLSTEIN, Ann. Phys. 8, 325 (1959).
- 44) M. WEGER, Rev. Mod. Phys. 36, 175 (1964).
- 45) B.W. BATTERMAN, C.S. BARRETT, Phys. Rev. 145, 296 (1966).
- 46) R. MAILFERT, B.W. BATTERMAN, J.J. HANAK, Phys. Lett. 24A, 315 (1967).
- 47) W. REHWALD, Phys. Lett. 27A, 287 (1968).
- 48) L.R. TESTARDI, R.R. SODEN; E.S. GREINER, J.H. WERNICK, V.G. CHIRBA, Phys. Rev. 154, 389 (1967).
- 49) M. ROSEN, H. KLIMAKER, M. WEGER, Phys. Rev. 184, 466 (1969).
- 50) G. SHIRANE, J.D. AXE, R.J. BIRGENAN, Sol. St. Comm. 9, 397 (1971).
- 51) G. SHIRANE, J.D. AXE, Sol. St. Comm., à paraître.
- 52) W. DIETERICH, H. SCHUSTER, Phys. Lett. 35A, 48 (1971).
- 53) H. SCHUSTER, Dissertation, Saarbrücken (1971).
- 54) S. BARIŠIĆ, non publié.
- 55) R.W. COHEN, à paraître.
- 56) R.W. COHEN, G.D. CODY, J.J. HALLORAN, Phys. Rev. Letters 19, 840 (1967).
- 57) E. PYTTE, Phys. Rev. Letters 25, 1176 (1970) et Phys. Rev. à paraître.
- 58) J.J. HOPFIELD, Phys. Rev. 186, 443 (1969).

- 59) R.A. FERRELL, Phys. Rev. Letters 13, 330 (1964).
- 60) R.A. FERRELL, Batsheva Seminar on Quantum Fluids, Technicon, Haifa, Israel (1968).
- 61) J.K. HULM, J.R. GAVALER, M.A. JANOCKO, A. PATTERSON, C.K. JONES, Abstracts,
The 12th International Conference on Low Temperature Physics; Kyoto, Japon (1970).
- 62) W.A. REED, E. FAWCETT, P.P.M. MEINCKE, P.C. HOHENBERG, N.R. WERTHAMER,
Abstracts, The 10th International Conference on Low Temperature Physics, Moscow (1970).
- 63) V. HOFFSTEIN, R.W. COHEN, Phys. Letters, 29A, 603 (1969).
- 64) B.T. GEILIKMAN, R.O. ZAITSEV, V.Z. KRESIN, Sov. Phys. Sol. St. 9, 642 (1967).
- 65) F. CYROT-LACKMANN, Thèse, Orsay (1968).
- 66) J.W. GARLAND, K.H. BENNEMANN, à paraître.
- 67) R.E. HODDER, Phys. Rev. 180, 530 (1969).
- 68) J. BARDEEN, L. COOPER, J. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 69) S. BERKO, M. WEGER, Phys. Rev. Letters 24, 55 (1970).
- 70) T.B. REED, H.C. GATOS, W.J. LA FLEUR, J.T. RODY, Metallurgy of Advanced Electronic
Materials, Ed. G.E. Brock, Interscience N.Y.71 (1963).
- 71) L.J. VIELAND, R C A Rev. 25, 366 (1964).
- 72) J.B. VETRANO, G.L. GUTHRIE, H.E. KISSINGER, Phys. Rev. Letters 26A, 45 (1967).
- 73) J. LABBE, E.C. VAN REUTH, Phys. Rev. Letters 24, 1232 (1970).
- 74) L.J. VIELAND, A.W. WICKLUND, Phys. Letters 34A, 43 (1971).
- 75) J.P. Mc EVOY, Physica, Colloques Int. du C.N.R.S. n°188, p.101, Grenoble (1969).
- 76) A.P. LEVANYUK, R.A. SURIS, Sov. Phys. Usp. 10, 40 (1967).
- 77) L.R. TESTARDI, J.E. KUNZLER, H.J. LEVINSTEIN, J.H. WERNICK, Sol. St. Comm. 8, 907 (1970).
- 78) L.R. TESTARDI, Phys. Rev. B3, 95 (1971).
- 79) H. NEUBAUER, Z. Phys. 226, 211 (1969).
- 80) T.F. SMITH, Phys. Rev. Letters 25, 1483 (1970).
T.F. SMITH, Sol. St. Comm., à paraître.
- 81) M. WEGER, B.G. SILBERNAGEL, E.S. GREINER, Phys. Rev. Letters 13, 521 (1964).
- 82) L.J. SHAM, T.F. SMITH, Phys. Rev., à paraître.
- 83) G.E. DEVLIN, E. CORENZWIT, Phys. Rev. 120, 1964 (1960).
- 84) B.T. MATTHIAS, T.H. GEBALLE, E. CORENZWIT, B.W. HULL, Phys. Rev. 129, 1025 (1963).
- 85) J.E. KUNZLER, J.P. MAITA, H.J. LEVINSTEIN, E.J. RYDER, Phys. Rev. 143, 390 (1966).
- 86) F.J. MORIN, J.P. MAITA, H.J. WILLIAMS, R.C. SHERWOOD, J.H. WERNICK, J.E. KUNZLER,
Phys. Rev. Letters 8, 275 (1962).

- 87) L.J. VIELAND, A.W. WICKLUND, Phys. Rev. 166, 424 (1968).
- 88) F.J. MORIN, J.P. MAITA, Phys. Rev. 129, 1115 (1963).
- 89) P. SPITZLI, Phys. Kondens. Materie, 13, 22 (1971).
- 90) A. JUNOD, J.L. STANDEUMANN, J. MULLER, P. SPITZLI, Journ. of Low Temp. Phys. 5, 25 (1971).
- 91) D.J. THOULESS, Phys. Rev. 117, 1256 (1960).
- 92) D.R. BOSOMWORTH, G.W. CULLEN, Phys. Rev. 160, 346 (1967).
- 93) J.J. HAUSER, D.D. BACON, W.H. HAMMERLE, Phys. Rev. 151, 296 (1966).
- 94) D.J. SCALAPINO, J.R. SCHRIEFFER, J.W. WILKINS, Phys. Rev. 148, 263 (1966).
- 95) D.J. SCALAPINO, Superconductivity, ch. 10, Ed. R.D. Parks, Marcel Dekker, Inc. N.Y. 1969.
- 96) F. DUCASTELLE, J. Physique, 31, 1055 (1970).

